N.L. GLINKA

PROBLÈMES ET EXERCICES DE CHIMIE GÉNÉRALE

N.L. GLINKA

PROBLÈMES ET EXERCICES DE CHIMIE GÉNÉRALE

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS

Le livre du professeur Nikolaï Glinka *Problèmes et exercices de chimie générale* est complémentaire du manuel *Chimie générale* du même auteur. Il jouit d'une grande popularité aussi bien auprès des étudiants de l'école secondaire et supérieure qu'auprès des professeurs de chimie. On l'a édité vingt-deux fois en russe et plusieurs fois en d'autres langues.

La présente traduction est faite à partir de la 22e édition russe (1983) remaniée par un groupe d'auteurs : T. Alexééva, T. Khripounova, N. Platounova, V. Rabinovitch, Kh. Roubina. La direction générale a été assurée par V. Rabinovitch et Kh. Roubina. Le texte français comporte un nouveau paragraphe, *Théorie protolytique des acides et des bases*. Des modifications ont été apportées à certaines autres parties du texte.

En plus de problèmes et exercices traditionnels, ce livre contient des questions pour l'autocontrôle. Chacune de ces questions est dotée de plusieurs réponses dont il faut choisir la ou les bonnes. Parfois, on doit également trouver la bonne argumentation de la réponse, toujours en la choisissant parmi plusieurs autres. Si la réponse choisie par l'étudiant ne retrouve pas (ou ne retrouve que partiellement) celle qui figure à la fin de ce livre, il aura à relire plus attentivement le texte d'introduction du paragraphe concerné ou la section correspondante du manuel.

Nous aimerions espérer que notre livre intéressera les professeurs de chimie et les étudiants des pays francophones.

V. Rabinovitch

candidat ès sciences chimiques

CHAPITRE PREMIER

CALCULS STŒCHIOMÉTRIQUES ÉLÉMENTAIRES

1. Equivalent. Loi des nombres proportionnels

On appelle *équivalent* d'un corps sa quantité qui se combine avec une mole d'atomes d'hydrogène ou remplace la même quantité d'atomes d'hydrogène dans les réactions chimiques.

La *masse équivalente* est la masse de l'équivalent d'un corps.

Exemple 1. Déterminer l'équivalent et la masse équivalente des éléments dans les combinaisons HBr, H_2O et NH_3.

Réponse. Dans ces composés, une mole d'atomes d'hydrogène se combine respectivement à 1 mole d'atomes de brome, à $^1/_2$ de mole d'atomes d'oxygène et à $^1/_3$ de mole d'atomes d'azote. Les équivalents de brome, oxygène et azote valent donc, par définition, 1 mole, $^1/_2$ de mole et $^1/_3$ de mole. En partant des masses molaires des atomes de ces éléments, on trouve que la masse équivalente du brome est égale à 79,9 g/mol, celle de l'oxygène à $16 \cdot {}^1/_2 = 8$ g/mol et celle de l'azote à $14 \cdot {}^1/_3 = 4{,}67$ g/mol.

Pour déterminer l'équivalent (la masse équivalente) d'un élément, il n'est pas toujours indispensable de considérer sa combinaison hydrogénée. On peut calculer l'équivalent (la masse équivalente), connaissant la composition de la combinaison de l'élément en question avec tout autre élément dont l'équivalent est connu.

Exemple 2. La réaction de 5,6 g de fer avec du soufre a fourni 8,8 g de sulfure de fer. Trouver la masse équivalente du fer E_{Fe} et son équivalent, sachant que la masse équivalente du soufre vaut 16 g/mol.

Réponse. Il découle des données du problème que le sulfure de fer renferme, pour 5,6 g de fer, $8{,}8 - 5{,}6 = 3{,}2$ g de soufre. Conformément à la loi des nombres proportionnels, les masses des corps en interaction sont proportionnelles à leurs masses équivalentes. Par conséquent,

5,6 g de fer équivalent à 3,2 g de soufre
E_{Fe} g/mol de fer équivaut à 16 g/mol de soufre

D'où $E_{Fe} = 5{,}6 \cdot 16/3{,}2 = 28$ g/mol.

La masse molaire des atomes de fer, numériquement égale à la masse moléculaire relative du fer, vaut 56 g/mol. Comme la masse équivalente du fer (28 g/mol) est deux fois plus petite que la masse molaire de ses atomes, une mole de fer renferme deux équivalents. L'équivalent du fer est donc égal à $^1/_2$ de mole.

En se basant sur la loi des nombres proportionnels, on peut déduire quelques formules pour calculer les masses équivalentes

des corps composés:

$$E_{\text{oxyde}} = \frac{M_{\text{oxyde}}}{\text{Nombre d'atomes de l'élément} \cdot \text{valence de l'élément}}$$

$$E_{\text{acide}} = \frac{M_{\text{acide}}}{\text{Basicité de l'acide}^1}$$

$$E_{\text{base}} = \frac{M_{\text{base}}}{\text{Acidité de la base}^1}$$

$$E_{\text{sel}} = \frac{M_{\text{sel}}}{\text{Nombre d'atomes métalliques} \cdot \text{valence du métal}}$$

Ici M est la masse molaire des composés.

Exemple 3. Déterminer la masse de l'hydrosulfate de sodium issu de la neutralisation par l'acide sulfurique d'une solution renfermant 8 g de NaOH.

Réponse. On trouve la masse équivalente de l'hydroxyde de sodium $E_{NaOH} = M_{NaOH}/1 = 40$ g/mol. Il s'ensuit que 8 g de NaOH constituent 8/40 = 0,2 de la masse équivalente de NaOH. Selon la loi des nombres proportionnels, la masse du sel formé vaut également deux dixièmes de sa masse equivalente.

On détermine la masse équivalente du sel: $E_{NaHSO_4} = M_{NaHSO_4}/1 = 120$ g/mol. La masse de l'hydrosulfate de sodium formé est égale à $120 \cdot 0,2 = 24$ g.

Pour résoudre certains problèmes où il est question des volumes des espèces réagissantes à l'état gazeux, il vaut mieux utiliser la valeur du volume équivalent.

On appelle *volume équivalent* le volume qu'occupe dans des conditions données 1 équivalent du corps considéré. Il est facile de déduire la valeur du volume équivalent d'une substance à l'état gazeux, si l'on sait que le volume molaire de tout gaz constitué de molécules monoatomiques renferme 1 mole d'atomes, celui d'un gaz à molécules diatomiques 2 moles d'atomes et ainsi de suite. Ainsi, 22,4 l de H_2 contiennent, dans les conditions normales, 2 moles d'atomes d'hydrogène. L'équivalent de l'hydrogène valant 1 mole, 22,4 l de H_2 correspondent à 2 équivalents d'hydrogène. Le volume équivalent de l'hydrogène vaut donc 22,4/2 = 11,2 l/mol.

Exemple 4. En réagissant sur un acide, une certaine quantité d'un métal, dont la masse équivalente est égale à 28 g/mol, en déplace 0,7 l d'hydrogène (volume mesuré dans les conditions normales). Déterminer la masse du métal.

Réponse. Sachant que le volume équivalent de l'hydrogène est 11,2 l/mol, on établit la proportion:

28 g de métal équivalent à 11,2 l d'hydrogène
x g » » 0,7 l »

$$x = 0,7 \cdot 28/11,2 = 1,75 \text{ g}$$

[1] La *basicité* d'un acide est caractérisée par le nombre de protons que sa molécule cède en réagissant sur une base. L'*acidité* d'une base est caractérisée par le nombre de protons que sa molécule fixe en réagissant sur un acide.

Problèmes

1. La combustion de 5,00 g d'un métal conduit à 9,44 g d'oxyde métallique. Déterminer la masse équivalente du métal.

2. Une même quantité d'un métal se combine avec 0,200 g d'oxygène et avec 3,17 g d'un halogène. Déterminer la masse équivalente de l'halogène.

3. La masse d'un litre d'oxygène est égale à 1,4 g. Combien de litres d'oxygène consomme la combustion de 21 g de magnésium, étant donné que l'équivalent de ce métal vaut $^1/_2$ de mole?

4. Déterminer les masses équivalentes d'un métal donné et du soufre, sachant que 3,24 g de métal forment 3,47 g d'oxyde et 3,72 g de sulfure.

5. Calculer la masse atomique d'un métal bivalent et identifier ce métal, étant donné que 8,34 g de métal sont oxydés par 0,680 l d'oxygène dans les conditions normales.

6. L'arsenic forme deux oxydes dont l'un renferme 65,2 % (en masse) de As et l'autre 75,7 % (en masse) de As. Trouver les masses équivalentes de l'arsenic pour les deux cas.

7. 1,00 g d'un métal se combine avec 8,89 g de brome et avec 1,78 g de soufre. Trouver les masses équivalentes du brome et du métal concerné, étant donné que la masse équivalente du soufre vaut 16,0 g/mol.

8. La masse équivalente du chlore est égale à 35,5 g/mol, la masse molaire des atomes de cuivre à 63,5 g/mol. Le chlorure de cuivre a une masse équivalente de 99,5 g/mol. Ecrire la formule du chlorure de cuivre.

9. Il a fallu 14,7 g d'acide sulfurique pour dissoudre 16,8 g d'un métal. Déterminer la masse équivalente du métal et le volume de l'hydrogène dégagé (dans les conditions normales).

10. Pour réduire 1,80 g d'un oxyde métallique, on a dû utiliser 883 ml d'hydrogène (dans les conditions normales). Calculer les masses équivalentes de l'oxyde et du métal.

11. Une certaine quantité d'un métal de masse équivalente de 27,9 g/mol déplace des acides 700 ml d'hydrogène mesuré dans les conditions normales. Trouver la masse du métal.

12. 1,60 g de calcium et 2,16 g de zinc déplacent des acides une même quantité d'hydrogène. Calculer la masse équivalente du zinc, si l'on sait que la masse équivalente du calcium est 20,0 g/mol.

13. Les acides sulfurique et orthophosphorique ont la même masse moléculaire. Quel est le rapport des masses de ces acides consommées au cours de la neutralisation d'une même quantité d'un alcali, si les produits obtenus sont respectivement un sulfate et un dihydroorthophosphate?

14. On connaît deux oxydes de cuivre. La formation du premier oxyde a demandé deux fois plus d'oxygène que la formation du

second, la quantité de cuivre étant la même dans les deux cas. Quel est le rapport de la valence du cuivre dans le premier oxyde à sa valence dans le second?

15. L'action de l'acide orthophosphorique sur un alcali a abouti à la formation du sel Na_2HPO_4. Quelle est dans ce cas la masse équivalente de l'acide orthophosphorique?

16. La neutralisation de 2,45 g d'un acide consomme 2,00 g d'hydroxyde de sodium. Déterminer la masse équivalente de l'acide.

17. La réaction de 5,95 g d'un corps avec 2,75 g d'hydrogène chloré a fourni 4,40 g de sel. Calculer les masses équivalentes de ce corps et du sel qui s'est formé.

18. En réagissant sur un acide, 0,376 g d'aluminium ont déplacé 0,468 l d'hydrogène (dans les conditions normales). Déterminer le volume équivalent de l'hydrogène, étant donné que la masse équivalente de l'aluminium est égale à 8,99 g/mol.

Questions pour l'autocontrôle

19. De quoi dépend l'équivalent d'un élément chimique: a) de la valence de l'élément; b) c'est toujours une grandeur constante?

20. Laquelle de ces formules exprime fidèlement la loi des nombres proportionnels?

$$\text{a) } m_1/m_2 = E_2/E_1; \quad \text{b) } m_1E_2 = m_2E_1$$

21. Le phosphore forme deux chlorures de composition différente. Lequel des éléments garde son équivalent constant dans ces composés: a) le chlore; b) le phosphore?

22. Choisir les bonnes valeurs des volumes équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène dans les conditions normales: a) 11,2 l pour O_2 et 22,4 l pour H_2; b) 11,2 l pour O_2 et 11,2 l pour H_2; c) 5,6 l pour O_2 et 11,2 l pour H_2.

23. La masse équivalente d'un métal est égale à 12 g/mol. Combien vaut la masse équivalente de son oxyde: a) 24 g/mol; b) impossible à déterminer; c) 20 g/mol?

24. La masse équivalente d'un métal est deux fois plus élevée que celle de l'oxygène. De combien de fois la masse de l'oxyde est-elle supérieure à la masse du métal: a) 1,5 fois; b) 2 fois; c) 3 fois?

25. Le soufre forme les chlorures S_2Cl_2 et SCl_2, la masse équivalente du soufre dans SCl_2 étant égale à 16 g/mol. Choisir la bonne valeur pour la masse équivalente du soufre dans S_2Cl_2: a) 8 g/mol; b) 16 g/mol; c) 32 g/mol.

26. Est-ce que l'équivalent du chrome dans les composés $CrCl_3$ et $Cr_2(SO_4)_3$ est le même: a) oui; b) non?

27. Est-ce que la masse équivalente du fer dans les composés $FeCl_2$ et $FeCl_3$ est identique : a) oui; b) non?

2. Lois principales pour les gaz

On caractérise l'état d'un gaz par ses température, pression et volume. On appelle *normales* les conditions où la température du gaz est égale à 0 °C et sa pression à la pression atmosphérique normale (101,325 kPa ou 760 mm Hg). Il est convenu de désigner par V_0 le volume que le gaz occupe dans ces conditions et par P_0 sa pression.

Selon la *loi de Boyle-Mariotte,*

à température constante la pression qu'exerce une masse donnée de gaz est inversement proportionnelle au volume du gaz:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2, \text{ soit } PV = \text{const}$$

Exemple 1. A une certaine température, la pression du gaz qui occupe un volume de 3 l est égale à 93,3 kPa (700 mm Hg). Quelle sera la pression, si on réduit le volume du gaz à 2,8 l sans que la température change?

Réponse. En désignant par P_2 la pression cherchée, on peut écrire: $P_2/93,3 = 3/2,8$. D'où

$$P_2 = 93,3 \cdot 3/2,8 = 100 \text{ kPa } (750 \text{ mm Hg})$$

D'après la *loi de Gay-Lussac,*

à pression constante le volume d'un gaz varie proportionnellement à la température absolue (T):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2, \text{ soit } V/T = \text{const}$$

Exemple 2. Un gaz occupe un volume de 600 ml à 27 °C. Quel volume occupera ce gaz à 57 °C, si la pression demeure constante?

Réponse. Désignons par V_2 le volume à déterminer et par T_2 la température qui correspond à ce volume. Selon les données du problème, $V_1 = 600$ ml, $T_1 = 273 + 27 = 300$ K et $T_2 = 273 + 57 = 330$ K. En substituant ces valeurs dans l'expression de la loi de Gay-Lussac, on obtient:

$$600/300 = V_2/330, \text{ d'où } V_2 = 600 \cdot 330/300 = 660 \text{ ml}$$

A volume constant, la pression d'un gaz varie proportionnellement à la température absolue:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Exemple 3. Dans une bouteille d'oxygène la pression est égale à $91,2 \times 10^2$ kPa à 15 °C. A quelle température égalera-t-elle $101,33 \cdot 10^2$ kPa?

Réponse. Nous désignerons par T_2 la température cherchée. Suivant les données du problème, $T_1 = 273 + 25 = 288$ K, $P_1 = 91,2 \cdot 10^2$ kPa, $P_2 = 101,33 \cdot 10^2$ kPa. En substituant ces valeurs dans la dernière équation, on trouve:

$$T_2 = 101,33 \cdot 10^2 \cdot 288/(91,2 \cdot 10^2) = 320 \text{ K ou } 47 \text{ °C}$$

Il est possible d'exprimer la relation liant le volume d'un gaz à sa pression et à sa température à l'aide d'une équation générale qui réunit les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac:

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Ici P et V sont la pression et le volume du gaz à une température donnée T, P_0 et V_0 sont la pression et le volume du gaz dans les conditions normales.

Cette équation permet de trouver n'importe quelle des grandeurs ci-dessus, si les autres sont connues.

Exemple 4. A 25 °C et sous 99,3 kPa (745 mm Hg) une certaine quantité d'un gaz occupe le volume égal à 152 ml. Quel volume occupera cette même quantité de gaz à 0 °C et sous 101,33 kPa?

Réponse. En substituant ces données dans la dernière équation, on a:

$$V_0 = PVT_0/P_0T = 99{,}3\cdot 152\cdot 273/(101{,}33\cdot 298) = 136{,}5 \text{ ml}$$

Problèmes

28. Un gaz occupe un volume de 580 ml à 17 °C. Quel volume occupera la même quantité de gaz à 100 °C, si sa pression demeure inchangée?

29. La pression d'un gaz occupant un volume de 2,5 l est égale à 121,6 kPa (912 mm Hg). Quelle sera sa pression, si, sans changer la température, on réduit le volume du gaz à 1 l?

30. De combien de degrés faut-il élever la température d'un gaz se trouvant dans un vase clos à 0 °C, pour que sa pression double?

31. Le volume occupé par un gaz à 27 °C et sous 720 mm Hg, est égal à 5 l. Que deviendra ce volume à 39 °C et sous 104 kPa?

32. La pression d'un gaz en vase clos est égale à 96,0 kPa à 7 °C. Quelle sera la pression, si le vase est refroidi jusqu'à —33 °C?

33. Dans les conditions normales 1 g d'air occupe un volume de 773 ml. Quel volume occupera la même masse d'air à 0 °C et à une pression égale à 93,3 kPa (700 mm Hg)?

34. Un gaz placé en vase clos à 12 °C a une pression de 100 kPa (750 mm Hg). Quelle pression aura ce gaz, si l'on porte la température du vase à 30 °C?

35. Une bouteille d'acier de volume 12 l renferme de l'oxygène dont la pression est de 15,2 MPa à 0 °C. Quel volume occupera l'oxygène de cette bouteille dans les conditions normales?

36. La température de l'azote se trouvant dans une bouteille d'acier sous 12,5 MPa, est égale à 17 °C. La pression limite pour la bouteille est de 20,3 MPa. A quelle température la pression de l'azote atteindra-t-elle la valeur limite?

37. Sous une pression de 98,7 kPa et à une température de 91 °C une certaine quantité d'un gaz occupe un volume de 680 ml. Trouver le volume du gaz dans les conditions normales.

38. L'interaction de 1,28 g d'un métal avec de l'eau a conduit au dégagement de 380 ml d'hydrogène mesuré à 21 °C et sous 104,5 kPa (784 mm Hg). Déterminer la masse équivalente du métal.

Questions pour l'autocontrôle

39. Comment faut-il modifier les conditions, si l'on veut que l'augmentation de la masse d'un gaz donné n'entraîne pas l'accroissement de son volume : a) baisser la température ; b) élever la pression ; c) ces conditions n'existent pas?

40. Quelles valeurs de la température et de la pression correspondent-elles aux conditions normales pour les gaz: a) $t = 25$ °C, $P = 760$ mm Hg ; b) $t = 0$ °C, $P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa; c) $t = 0$ °C, $P = 760$ mm Hg?

3. Pression partielle des gaz

On appelle *pression partielle* d'un gaz dans un mélange la pression que ce gaz exercerait en occupant, dans les mêmes conditions physiques, le volume de tout le mélange gazeux.

Exemple 1. On mélange 2 l de O_2 et 4 l de SO_2 dont les pressions identiques valent 100 kPa (750 mm Hg). Le volume du mélange est égal à 6 l. Déterminer la pression partielle de chaque gaz du mélange.

Réponse. Conformément aux données du problème, le volume de l'oxygène a augmenté, dans le mélange, de 6/2 = 3 fois et le volume du dioxyde de soufre de 6/4 = 1,5 fois. Les pressions partielles des gaz ont diminué d'autant. Par conséquent, $p_{O_2} = 100/3 = 33{,}3$ kPa, $p_{SO_2} = 100/1{,}5 = 66{,}7$ kPa.

Selon la *loi des pressions partielles*,

la pression totale d'un mélange de gaz n'entrant pas en réaction chimique les uns avec les autres est égale à la somme des pressions partielles des gaz constituant le mélange.

Exemple 2. On mélange 3 l de CO_2 avec 4 l de O_2 et 6 l de N_2. Avant qu'on prépare le mélange, les pressions de CO_2, O_2 et N_2 ont valu respectivement 96, 108 et 90,6 kPa. Le volume total du mélange est égal à 10 l. Déterminer sa pression.

Réponse. On trouve la pression partielle de chaque gaz de la même façon que dans le problème précédent :

$$p_{CO_2} = 96 \cdot 3/10 = 28{,}8 \text{ kPa} \quad p_{O_2} = 108 \cdot 4/10 = 43{,}2 \text{ kPa}$$

$$p_{N_2} = 90{,}6 \cdot 6/10 = 54{,}4 \text{ kPa}$$

La pression totale du mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles :

$$P = 28{,}8 + 43{,}2 + 54{,}4 = 126{,}4 \text{ kPa}$$

Si le gaz est recueilli au-dessus d'un liquide, le calcul devra tenir compte du fait que sa pression est partielle, égale à la différence entre la pression totale du mélange de gaz et la pression partielle de la vapeur du liquide.

Exemple 3. Quel volume occuperont, dans les conditions normales, 120 ml d'azote recoltés au-dessus de l'eau à 20 °C et sous une pression de 100 kPa (750 mm Hg) ? La pression de la vapeur d'eau saturée vaut 2,3 kPa à 20 °C.

Réponse. La pression partielle de l'azote est égale à la différence entre la pression totale et la pression partielle de la vapeur d'eau:

$$p_{N_2} = P - p_{H_2O} = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ kPa}$$

V_0 étant le volume cherché, on utilise l'équation exprimant les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac pour résoudre le problème:

$$V_0 = PVT_0/TP_0 = 97,7 \cdot 120 \cdot 273/(293 \cdot 101,3) = 108 \text{ ml}$$

Problèmes

41. On mélange 0,04 m³ d'azote dont la pression est 96 kPa (720 mm Hg) à 0,02 m³ d'oxygène. Le volume total du mélange est égal à 0,06 m³ et sa pression totale à 97,6 kPa (732 mm Hg). Quelle a été la pression de l'oxygène?

42. On a préparé un mélange avec 2 l de H_2 (P = 93,3 kPa) et 5 l de CH_4 (P = 112 kPa). Le volume du mélange est égal à 7 l. Trouver les pressions partielles des gaz et la pression totale du mélange.

43. On a un mélange de gaz constitué de NO et CO_2. Calculer les pourcentages en volume des gaz, étant donné que les pressions partielles valent respectivement 36,3 et 70,4 kPa (272 et 528 mm Hg).

44. Un vase clos de volume 0,6 m³ renferme, à 0 °C, un mélange constitué de 0,2 kg de CO_2, 0,4 kg de O_2 et 0,15 kg de CH_4. Calculer: a) la pression totale du mélange; b) sa composition centésimale en volume.

45. On a préparé un mélange gazeux à partir de 0,03 m³ de CH_4, 0,04 m³ de H_2 et 0,01 m³ de CO. Les pressions initiales de CH_4, H_2 et CO ont été respectivement 96, 84 et 108,8 kPa (720, 630 et 816 mm Hg). Le mélange occupe un volume de 0,08 m³. Déterminer les pressions partielles et la pression totale du mélange.

46. Un gazomètre contient, au-dessus de l'eau, 7,4 l d'oxygène à 23 °C et sous 104,1 kPa (781 mm Hg). A 23 °C, la vapeur d'eau saturée exerce une pression de 2,8 kPa (21 mm Hg). Quel volume occupera l'oxygène contenu dans le gazomètre, si les conditions sont normales?

47. 0,350 g d'un métal ont déplacé d'un acide 209 ml d'hydrogène collecté au-dessus de l'eau à 20 °C sous une pression de 104,3 kPa. A cette température, la pression de la vapeur d'eau saturée vaut 2,3 kPa. Trouver la masse équivalente du métal.

48. 250 ml d'hydrogène ont été recueillis au-dessus de l'eau à 26 °C et sous 98,7 kPa. La vapeur d'eau saturée exerce, à 26 °C, une pression égale à 3,4 kPa. Calculer le volume de l'hydrogène dans les conditions normales et sa masse.

49. En réagissant sur un acide, 0,604 g d'un métal ont déplacé 581 ml d'hydrogène qu'on a recolté au-dessus de l'eau à 18 °C et sous 105,6 kPa. La pression de la vapeur d'eau saturée à 18 °C est égale à 2,1 kPa. Trouver la masse atomique relative du métal.

Questions pour l'autocontrôle

50. Un vase renferme un mélange d'oxygène et d'azote. Quel rapport des pressions partielles correspond-il aux masses identiques des gaz: a) $p_{O_2} = p_{N_2}$; b) $p_{O_2} = 0{,}875\ p_{N_2}$; c) $p_{O_2} = 1{,}14\ p_{N_2}$?

51. La pression partielle de l'oxygène dans l'air est égale à 22 kPa. A quoi est égal le pourcentage de l'oxygène (en volume): a) 42 %; b) 21 %; c) 10,5 %?

52. De l'hydrogène a été collecté au-dessus de l'eau et au-dessus du mercure dans les mêmes conditions. Le volume du gaz a été le même dans les deux cas. Est-ce que les quantités d'hydrogène ont également été les mêmes: a) les quantités ont été identiques; b) il y a eu plus d'hydrogène au-dessus du mercure; c) il y a eu plus d'hydrogène au-dessus de l'eau?

4. Mole. Loi d'Avogadro. Volume molaire d'un gaz

A côté de la masse et du volume, on se sert souvent, dans les calculs chimiques, de la *quantité de matière* proportionnelle au nombre d'unités de structure que renferme la substance considérée. Dans ce cas, on est obligé de préciser chaque fois de quelles entités élémentaires (molécules, atomes, ions...) il s'agit. L'unité de quantité de matière est la *mole.*

La mole est la quantité de matière qui renferme autant de molécules, atomes, ions, électrons ou autres entités élémentaires que renferment d'atomes 12 g d'isotope du carbone ^{12}C.

Le nombre d'entités élémentaires contenues dans 1 mole de matière (la *constante* ou le *nombre d'Avogadro*) est connu avec une grande précision; dans la pratique on le pose égal à $6{,}02\cdot10^{23}$ mole^{-1}.

Il est aisé de démontrer que la masse d'une mole d'une substance (la *masse molaire*), exprimée en grammes, est numériquement égale à la masse moléculaire relative de cette substance.

Ainsi, la masse moléculaire relative (ou la masse moléculaire tout court) du chlore libre Cl_2 vaut 70,90. La masse molaire du chlore moléculaire est donc égale à 70,90 g/mol. Mais la masse molaire des atomes de chlore est deux fois plus petite (35,45 g/mol), car une mole de molécules de chlore Cl_2 renferme 2 moles d'atomes de chlore.

Exemple 1. Exprimer en grammes la masse d'une molécule CO_2.

Réponse. CO_2 a une masse moléculaire de 44,0. Par conséquent, la masse molaire de CO_2 est égale à 44,0 g/mol. Une mole de CO_2 contient $6{,}02\cdot10^{23}$ molécules. On en déduit la masse d'une molécule:

$$m = 44{,}0/(6{,}02\cdot10^{23}) = 7{,}31\cdot10^{-23}\ \text{g}$$

Selon la *loi d'Avogadro,*
les volumes égaux de gaz, quelle que soit leur nature, contiennent, dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre égal de molécules.

En d'autres termes, un même nombre de molécules de tout gaz occupe un même volume dans les conditions identiques. D'autre part, une mole de tout gaz renferme un même nombre de molécules. Par conséquent, les conditions étant identiques, une mole de tout gaz occupe toujours le même volume. C'est le *volume molaire* du gaz, égal à 22,4 l dans les conditions normales (0 °C, 101,325 kPa).

Exemple 2. Un mélange de quantités équivalentes d'hydrogène et d'oxygène se trouve dans un vase clos à une température supérieure à 100 °C. Comment variera la pression dans le vase, si on fait exploser le mélange et qu'on rétablit ensuite la température initiale du contenu du vase?

Réponse. Dans la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène deux molécules H_2 et une molécule O_2 forment deux molécules H_2O.

Le nombre total des molécules issues de la réaction est donc 1,5 fois plus petit qu'initialement. Comme la réaction se déroule à volume constant et comme on ramène ensuite le contenu du vase à sa température initiale, la pression diminuera d'autant (1,5 fois).

Exemple 3. Déterminer le volume occupé par 5,25 g d'azote à 26 °C et sous une pression de 98,9 kPa (742 mm Hg).

Réponse. Connaissant le volume molaire et la masse molaire (28,0 g/mol) de l'azote, on trouve le volume qu'occuperont 5,25 g d'azote dans les conditions normales:

28,0 g d'azote occupent un volume de 22,4 l
5,25 g » » » V_0

D'où

$$V_0 = 5{,}25 \cdot 22{,}4/28{,}0 = 4{,}20 \text{ l}$$

Ensuite on ramène le volume obtenu aux données du problème:

$$V = P_0 V_0 T/(P T_0) = 101{,}3 \cdot 4{,}20 \cdot 299/(98{,}9 \cdot 273) = 4{,}71 \text{ l}$$

Pour un gaz donné, la *teneur en volume* (le *titre volumétrique*) dans un mélange gazeux est la partie du volume du mélange qu'occuperait la quantité de ce gaz contenue dans le mélange à la même température et à la pression partielle égale à la pression totale du mélange gazeux. Cette grandeur est exprimable soit en fractions du volume total (fraction en volume), soit en pourcentage en volume.

Ainsi, quand on affirme que la « teneur de l'air en dioxyde de carbone est égale à 0,03 % (en volume) », cela veut dire que le dioxyde de carbone contenu dans l'air occuperait 0,03 % du volume total occupé par l'air, si sa pression partielle était égale à la pression de l'air et si la température était la même.

Exemple 4. Combien de moles d'oxygène y a-t-il dans un litre d'air, étant donné que l'air renferme 21 % (en volume) d'oxygène (dans les conditions normales)?

Réponse. Dans les conditions normales, l'oxygène contenu dans un litre d'air occupera un volume de 0,21 l. Connaissant le volume molaire de l'oxygène, on peut trouver le nombre de moles de O_2 dans 0,21 l d'oxygène:

1 mole occupe un volume de 22,4 l
x moles » » 0,21 l

$$x = 0{,}21/22{,}4 = 0{,}093 \text{ mole de } O_2$$

Problèmes

53. Comparer les nombres de molécules que contiennent 1 g de NH_3 et 1 g de N_2. Dans quel cas et de combien de fois le nombre de molécules est-il le plus élevé?

54. Exprimer en grammes la masse d'une molécule de dioxyde de soufre.

55. Est-ce que le nombre de molécules est identique dans 0,001 kg de H_2 et 0,001 kg de O_2? Dans une mole de H_2 et dans une mole de O_2? Dans 1 l de H_2 et 1 l de O_2 dans les mêmes conditions?

56. Combien de molécules y a-t-il dans 1,00 ml d'hydrogène dans les conditions normales?

57. Quel volume occupent dans les conditions normales $27 \cdot 10^{21}$ molécules d'un gaz?

58. Quel est le rapport des volumes occupés dans les conditions identiques par une mole de O_2 et une mole de O_3?

59. On a pris des masses égales d'oxygène, d'hydrogène et de méthane dans les mêmes conditions. Trouver le rapport des volumes correspondants.

60. A la question « quel volume occupera une mole d'eau dans les conditions normales?», on a répondu: 22,4 l. Est-ce que cette réponse est la bonne?

61. Combien de molécules de dioxyde de carbone y a-t-il dans 1 l d'air, si la teneur en CO_2 est égale à 0,03 % (en vol.) dans les conditions normales?

62. Calculer la masse de: a) 2 l de H_2 à 15 °C et sous 100,7 kPa (755 mm Hg); b) 1 m^3 de N_2 à 10 °C et sous 102,9 kPa (772 mm Hg); c) 0,5 m^3 de Cl_2 à 20 °C et sous 99,9 kPa (749,3 mm Hg).

63. Déterminer le volume occupé par 0,07 kg de N_2 à 21 °C et sous 142 kPa (1065 mm Hg).

64. Le sel de Berthollet, porté à haute température, se décompose en KCl et O_2. Combien de litres d'oxygène peut-on préparer à partir d'une mole de $KClO_3$ à 0 °C et sous 101,3 kPa?

65. Combien de moles contient 1 m^3 de tout gaz dans les conditions normales?

66. Quelle est la pression atmosphérique au sommet du Kazbek [1], étant donné qu'à 0 °C la masse d'un litre d'air y est égale à 700 mg?

67. La réaction entre un volume de CO et un volume de Cl_2 conduit à un volume de phosgène. Ecrire la formule du phosgène.

68. Quel est le volume de CO_2 résultant de la combustion de 2 l de butane? Les volumes des deux gaz ont été mesurés dans les mêmes conditions.

69. Un vase clos renferme, à 120 °C et sous 600 kPa, un mélange constitué de trois volumes de O_2 et d'un volume de CH_4. Quelle sera

[1] Un des points culminants du Caucase central. (*N.d.R.*)

la pression dans le vase, si l'on fait exploser le mélange et qu'on ramène la température du contenu du vase à sa valeur initiale?

70. Au cours de l'explosion de 0,020 l d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène 0,0032 l d'oxygène n'ont pas réagi. Exprimer la composition initiale du mélange en pourcentage volumique.

71. Lorsqu'on fait passer un mélange de volumes égaux de SO_2 et O_2 à travers une caisse de catalyse, 90 % des molécules SO_2 se transforment en SO_3. Déterminer le pourcentage volumique des gaz constituant le mélange qui sort de la caisse de catalyse.

72. Un mélange composé de trois volumes de Cl_2 et d'un volume de H_2 et placé dans un vase clos, a été exposé à une lumière diffuse, la température étant maintenue constante. Au bout d'un certain temps, la teneur du mélange en Cl_2 a diminué de 20 %. Est-ce que la pression dans le vase a changé? Qu'est devenu le pourcentage volumique des constituants du mélange?

73. La réaction entre NH_3 et Cl_2 conduit à de l'hydrogène chloré et de l'azote. Dans quel rapport volumétrique réagissent NH_3 et Cl_2? Quel est le rapport des volumes des gaz issus de la réaction?

74. Quel volume de H_2 (à 17 °C et sous 102,4 kPa) se dégagera-t-il, si l'on dissout 1,5 kg de zinc dans de l'acide chlorhydrique?

75. L'explosion d'un mélange constitué d'un volume de gaz à analyser et d'un volume de H_2 a abouti à un volume de vapeur d'eau et un volume d'azote. Toutes les mesures ont été faites dans les mêmes conditions. Trouver la formule du gaz concerné.

Questions pour l'autocontrôle

76. On a pris des volumes égaux de N_2 et O_2 dans les conditions identiques. Dans quelle relation sont les masses des deux gaz: a) $m_{O_2} > m_{N_2}$; b) $m_{N_2} > m_{O_2}$; c) $m_{O_2} = m_{N_2}$?

77. On a mélangé des volumes égaux de H_2 et Cl_2. Comment changera le volume du mélange, une fois la réaction terminée: a) il restera le même; b) il doublera; c) il diminuera de moitié?

78. Quelle est la relation entre les volumes qu'occupent 1 mole de HCl et 1 mole de Cl_2 (T et P étant les mêmes): a) $V_{HCl} > V_{Cl_2}$; b) $V_{HCl} = V_{Cl_2}$; c) $V_{HCl} < V_{Cl_2}$?

79. HBr se décompose complètement à chaud, sans que le volume du gaz change. Quels sont les produits de la réaction de décomposition: a) atomes H et Br; b) molécules H_2 et Br_2; c) molécules H_2 et atomes Br?

5. Détermination des masses moléculaires des corps à l'état gazeux

Pour déterminer la masse moléculaire d'un corps, on trouve usuellement la masse molaire de ce corps (en g/mol), numériquement égale à cette première.

A. Détermination de la masse moléculaire à partir de la densité du gaz.

Exemple 1. Un gaz a, par rapport à l'air, une densité de 1,17. Déterminer la masse moléculaire de ce gaz.

Réponse. Comme il découle de la loi d'Avogadro, à une même pression et une même température le rapport des masses (m) des volumes égaux de deux gaz est égal au rapport de leurs masses molaires (M):

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

où m_1/m_2 est la *densité relative* du premier gaz par rapport au deuxième (son symbole est D).

On a donc, selon les données du problème,

$$D = M_1/M_2 = 1{,}17$$

La masse molaire moyenne de l'air M_2 vaut 29,0 g/mol. Alors: $M_1 = 1{,}17 \cdot 29{,}0 = 33{,}9$ g/mol, ce qui correspond à la masse moléculaire 33,9.

B. Détermination de la masse moléculaire d'un gaz à partir de son volume molaire.

Exemple 2. Déterminer la masse moléculaire d'un gaz donné, si dans les conditions normales sa masse de 0,824 g occupe un volume de 0,260 l.

Réponse. Dans les conditions normales, une mole de tout gaz occupe un volume égal à 22,4 l. Après avoir calculé la masse de 22,4 l de gaz considéré, on saura sa masse molaire:

0,824	g	de gaz	occupent un	volume de	0,260 l
x	g	»	»	»	22,4 l

$$x = 22{,}4 \cdot 0{,}824/0{,}260 = 71{,}0 \text{ g}$$

La masse molaire du gaz est égale à 71,0 g/mol et sa masse moléculaire à 71.

C. Détermination de la masse moléculaire à l'aide de l'équation de Clapeyron-Mendéléev.

L'équation de Clapeyron-Mendéléev (équation d'état des gaz parfaits) lie la masse (m, en kg), la température (T, en K), la pression (P, en Pa) et le volume (V, en m^3) d'un gaz à sa masse molaire (M, kg/mol):

$$PV = mRT/M$$

Ici R est la *constante universelle des gaz* qui vaut 8,314 J/(mol·K) [1].

En se servant de cette équation, on peut calculer chacune des grandeurs qui y figurent, si l'on connaît les autres.

Exemple 3. Calculer la masse moléculaire du benzène, étant donné que la masse de 600 ml de sa vapeur est égale à 1,30 g à 87 °C et sous 83,2 kPa.

Réponse. Après avoir traduit les données du problème en unités du système SI ($P = 8{,}32 \cdot 10^4$ Pa, $V = 6 \cdot 10^{-4}$ m^3, $m = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$ kg, $T = 360$ K), on les

[1] En d'autres unités R a les valeurs suivantes: 62,36 l·mm Hg·K^{-1}·mol^{-1}, 1,987 cal·K^{-1}·mol^{-1}.

substitue dans l'équation d'état des gaz parfaits pour trouver

$$M = \frac{1{,}30\cdot 10^{-3}\cdot 8{,}31\cdot 360}{8{,}32\cdot 10^{4}\cdot 6\cdot 10^{-4}} = 78{,}0\cdot 10^{-3}\ \text{kg/mol} = 78{,}0\ \text{g/mol}$$

La masse moléculaire du benzène est égale à 78,0.

Problèmes

80. Dans les conditions normales, la masse de 200 ml d'acétylène est égale à 0,232 g. Déterminer la masse molaire de l'acétylène.

81. Calculer la masse molaire d'un gaz donné, si la masse de 600 ml de ce gaz vaut 1,714 g dans les conditions normales.

82. La masse de 0,001 m³ d'un gaz est égale à 1,25 g (0 °C, 101,33 kPa). Calculer: a) la masse molaire du gaz; b) la masse d'une molécule de ce gaz.

83. 0,001 m³ d'un gaz donné a une masse de 0,0021 kg dans les conditions normales. Déterminer la masse molaire du gaz et sa densité par rapport à l'air.

84. La densité de l'éthylène vaut 0,875 par rapport à l'oxygène. Déterminer la masse moléculaire de ce gaz.

85. Dans les conditions normales, la masse de 0,001 m³ d'un gaz est égale à 0,00152 kg et la masse de 0,001 m³ d'azote à 0,00125 kg. Calculer la masse moléculaire de ce gaz en partant: a) de sa densité par rapport à l'azote; b) de son volume molaire.

86. De combien d'atomes se composent les molécules de mercure dans sa vapeur, étant donné que la densité de la vapeur de mercure par rapport à l'air est égale à 6,92?

87. A une certaine température, la densité de la vapeur de soufre par rapport à l'azote est 9,14. De combien d'atomes est constituée la molécule de soufre à cette température?

88. Calculer la masse molaire de l'acétone, sachant que la masse de 500 ml de sa vapeur est égale à 0,93 g (87 °C, 96 kPa ou 720 mm Hg).

89. A 17 °C et sous une pression de 104 kPa (780 mm Hg), 624 ml d'un gaz ont une masse de 1,56 g. Calculer la masse moléculaire du gaz.

90. Quel volume occupera 1 kg d'air à 17 °C et sous une pression de 101,33 kPa?

91. Un réservoir de 20 l est rempli de gaz. La densité de ce gaz par rapport à l'air est 0,40, la pression 103,3 kPa (774,8 mm Hg), la température 17 °C. Calculer la masse du gaz.

92. La masse d'un ballon de 750 ml, rempli d'oxygène à 27 °C, est 83,3 g. La masse du ballon vide est égale à 82,1 g. Déterminer la pression de l'oxygène.

93. Calculer la masse de 1 m³ d'air à 17 °C et sous 83,2 kPa (624 mm Hg).

Questions pour l'autocontrôle

94. Lequel des faits énumérés ci-dessous peut-il servir de preuve de la monoatomicité du néon gazeux: a) le néon ne se combine avec aucun autre élément; b) la densité du néon est deux fois moins élevée que celle du gaz noble suivant, l'argon; c) la densité du néon est presque deux fois moins importante que celle du fluor, élément qui le précède dans la classification périodique?

95. Quelle est la densité du chlore par rapport à l'air: a) 2,44; b) 3,00; c) on ne peut la déterminer que par voie expérimentale?

96. Un oxyde gazeux renferme 30,4 % d'azote. La molécule de cet oxyde comporte un atome d'azote. A quoi est égale la densité du gaz par rapport à l'oxygène: a) 0,94; b) 1,44; c) 1,50?

97. La masse de 2,24 l d'un gaz vaut 2,8 g dans les conditions normales. Quelle est la masse moléculaire du gaz: a) 14; b) 28; c) 42?

98. L'atome de soufre a une masse deux fois plus élevée que celle de l'atome d'oxygène. Est-ce que cela permet d'affirmer que la densité de la vapeur de soufre par rapport à l'oxygène est égale à deux: a) oui; b) non?

6. Déduction des formules chimiques. Calculs à l'aide des formules et des équations chimiques

La formule d'un corps indique les éléments qui le composent, ainsi que les quantités de ces éléments. On distingue les formules les plus simples et les formules moléculaires. Les premières expriment la composition la plus simple possible d'un corps: composition qui correspond aux rapports des masses entre les éléments formant ce corps. La formule moléculaire montre le nombre réel des atomes de chaque élément dans la molécule (pour les substances ayant une structure moléculaire).

Pour déduire la formule empirique (la plus simple) d'un corps donné, il suffit de connaître sa composition et les masses atomiques des éléments formant ce corps.

Exemple 1. Trouver la formule empirique de l'oxyde de chrome renfermant 68,4 % (massiques) de chrome.

Réponse. Désignons les nombres d'atomes de chrome et d'oxygène dans la formule la plus simple de l'oxyde respectivement par x et y. Les masses atomiques de ces éléments valent respectivement 52 et 16. Les masses du chrome et de l'oxygène dans l'oxyde sont donc entre elles dans le rapport de $52x$ à $16y$. Selon les données du problème, ce rapport vaut 68,4 : 31,6. Il vient donc

$$52x : 16y = 68{,}4 : 31{,}6$$

D'où

$$x : y = \frac{68{,}4}{52} : \frac{31{,}6}{16} = 1{,}32 : 1{,}98$$

Pour exprimer ce rapport à l'aide de nombres entiers, on divise les deux termes par le plus petit d'entre eux:

$$x : y = \frac{1{,}32}{1{,}32} : \frac{1{,}98}{1{,}32} = 1 : 1{,}5$$

puis on multiplie par deux les deux termes du dernier rapport:

$$x : y = 2 : 3$$

Ainsi, la formule la plus simple de l'oxyde de chrome est Cr_2O_3.

Exemple 2. La combustion complète de 2,66 g d'une substance a fourni 1,54 g de CO_2 et 4,48 g de SO_2. Trouver sa formule la plus simple.

Réponse. Comme l'indique la composition des produits de la combustion, la substance en question renferme du carbone et du soufre. Elle peut également contenir de l'oxygène.

La masse du carbone entrant dans la composition de la substance peut être déduite de la masse de CO_2 formé. La masse molaire de CO_2 vaut 44 g/mol. Une mole de CO_2 renferme 12 g de carbone. On trouve la masse (m) du carbone contenu dans 1,54 g de CO_2:

$$44 : 12 = 1{,}54 : m, \quad m = 12 \cdot 1{,}54/44 = 0{,}42 \text{ g}$$

La masse du soufre contenu dans 4,48 g de SO_2 est calculée d'une façon analogue: elle est égale à 2,24 g.

Ainsi, le corps brûlé a contenu 2,24 g de soufre pour 0,42 g de carbone. La somme de ces deux masses étant égale à la masse totale de la substance brûlée (2,66 g), on peut affirmer qu'elle ne renferme pas d'oxygène.

On calcule le rapport du nombre d'atomes de carbone (x) à celui d'atomes de soufre (y) dans la molécule du corps concerné:

$$x : y = \frac{0{,}42}{12} : \frac{2{,}24}{32} = 0{,}035 : 0{,}070 = 1 : 2$$

La formule la plus simple de ce corps s'écrit douc CS_2.

Pour établir la formule moléculaire d'une substance, il est nécessaire de connaître, en plus de sa composition, la masse moléculaire de cette substance.

Exemple 3. Une combinaison gazeuse d'azote et d'hydrogène renferme 12,5 % (massiques) d'hydrogène. La densité de ce composé par rapport à l'hydrogène vaut 16. Trouver sa masse moléculaire.

Réponse. On détermine le rapport du nombre d'atomes d'azote (x) à celui d'atomes d'hydrogène (y) dans la molécule du composé:

$$x : y = \frac{87{,}5}{14} : \frac{12{,}5}{1} = 6{,}25 : 12{,}5 = 1 : 2$$

La formule la plus simple du composé est NH_2. A cette formule répond une masse moléculaire égale à 16. On trouve la masse moléculaire réelle du corps en partant de sa densité par rapport à l'hydrogène:

$$M = 2 \cdot 16 = 32$$

La masse moléculaire vraie de ce composé est donc deux fois plus grande que celle fournie par sa formule empirique. Par conséquent, la formule moléculaire du composé s'écrit N_2H_4.

Dans l'équation d'une réaction chimique chaque formule représente une mole de substance correspondante. Voilà pourquoi, connaissant les masses molaires des substances intervenant dans la réaction, il est possible de trouver, d'après l'équation de la réaction, les rapports entre les masses des corps entrant en réaction et des corps

qui en résultent. Si la réaction se produit entre des substances à l'état gazeux, l'équation de la réaction permet de trouver leurs rapports en volume.

Exemple 4. Trouver la masse de l'acide sulfurique nécessaire pour effectuer la neutralisation complète de 20 g d'hydroxyde de sodium.

Réponse. L'équation de la réaction est la suivante:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Les masses moléculaires de H_2SO_4 et NaOH valent respectivement 98 et 40. Leurs masses molaires sont donc égales à 98 et 40 g/mol. Selon l'équation de la réaction, une mole de H_2SO_4 réagit avec deux moles de NaOH, soit

98 g de H_2SO_4 neutralisent 80 g de NaOH
x g de H_2SO_4 » 20 g de NaOH

D'où

$$x = 98 \cdot 20/80 = 24{,}5 \text{ g}$$

Exemple 5. On peut obtenir du chlore en agissant par de l'acide sulfurique sur un mélange de MnO_2 et NaCl. La réaction se déroule suivant l'équation

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$$

Quel volume de chlore (dans les conditions normales) peut-on tirer de 100 g de chlorure de sodium?

Réponse. Comme le montre l'équation de la réaction, 2 moles de NaCl donnent 1 mole de Cl_2. Après avoir calculé la masse de deux moles de NaCl (117 g), on écrit la proportion:

117 g de NaCl donnent 22,4 l de Cl_2
100 g de NaCl » x l de Cl_2

Par conséquent,

$$x = 22{,}4 \cdot 100/117 = 19{,}15 \text{ l}$$

Problèmes

99. Trouver la formule la plus simple du corps renfermant (en masse) 43,4 % de sodium, 11,3 % de carbone et 45,3 % d'oxygène.

100. Trouver la formule la plus simple du corps composé d'hydrogène, carbone, oxygène et azote dans le rapport des masses 1 :3 :4 :7.

101. Trouver la formule la plus simple de l'oxyde de vanadium, sachant que 2,73 g d'oxyde renferment 1,53 g de métal.

102. Une substance donnée contient (en masse) 26,53 % de potassium, 35,37 % de chrome et 38,10 % d'oxygène. Trouver sa formule la plus simple.

103. Trouver la formule du cristallohydrate de chlorure de baryum, étant donné que 36,6 g de sel soumis à la calcination perdent une masse de 5,4 g.

104. Trouver la masse moléculaire de l'acide butyrique qui renferme (en masse) 54,5 % de carbone, 36,4 % d'oxygène et 9,1 % d'hydrogène, sachant que la densité de ses vapeurs par rapport à l'hydrogène est égale à 44.

105. Trouver la masse moléculaire d'un corps composé (en masse)

de 93,75 % de carbone et de 6,25 % d'hydrogène, étant donné que la densité de ce corps par rapport à l'air vaut 4,41.

106. La combustion de 4,3 g d'un hydrocarbure a fourni 13,2 g de CO_2. La densité de la vapeur de cet hydrocarbure par rapport à l'hydrogène est égale à 43. Déduire la formule moléculaire de la substance concernée.

107. La combustion complète d'une charge d'un corps organique bromé de masse 1,88 g a conduit à 0,88 g de CO_2 et 0,3 g de H_2O. Lorsque tout le brome de la charge s'est transformé en bromure d'argent, on a obtenu 3,76 g de AgBr. La densité de la vapeur de ce corps par rapport à l'hydrogène vaut 94. Déterminer la formule moléculaire du corps en question.

108. Après l'explosion d'un mélange constitué d'un volume d'un certain gaz et de deux volumes d'oxygène on obtient deux volumes de CO_2 et un volume de N_2. Trouver la formule moléculaire du gaz.

109. Trouver la formule moléculaire d'une combinaison de bore et d'hydrogène, sachant que la masse d'un litre de ce gaz est égale à celle d'un litre d'azote et que sa teneur en bore est 78,2 % (massiques).

110. Calculer la masse de l'azote contenu dans 1 kg: a) du salpêtre de potasse KNO_3; b) du salpêtre d'ammonium NH_4NO_3; c) de l'ammophos $(NH_4)_2HPO_4$.

111. Calculer le pourcentage (massique) de chacun des éléments dans les composés: a) $Mg(OH)_2$; b) $Fe(NO_3)_3$; c) H_2SO_4; d) $(NH_4)_2SO_4$.

112. Quelle masse de fer peut-on tirer de 2 t de minerai de fer contenant 94 % (massiques) de Fe_2O_3?

113. On a ajouté 9 g de NaOH à une solution contenant 10 g de H_2SO_4. Quelle réaction, acide ou basique, donne cette solution?

114. Une solution renfermant 34,0 g de $AgNO_3$ est mélangée à une autre solution qui contient la même masse de NaCl. Est-ce que tout le nitrate d'argent entre en réaction? Combien de grammes de AgCl a donné cette réaction?

115. Après la combustion de 3,00 g d'anthracite on a obtenu 5,30 l de CO_2 mesuré dans les conditions normales. Quel pourcentage du carbone (en masse) contient l'anthracite?

116. Une solution contenant 0,20 mole de $FeCl_3$ a été additionnée de 0,24 mole de NaOH. Combien de moles de $Fe(OH)_3$ ont-elles résulté de la réaction et combien de moles de $FeCl_3$ sont-elles restées en solution?

117. Combien de litres de gaz détonant (dans les conditions normales) obtient-on en décomposant par le courant électrique une mole d'eau?

118. Quel volume d'acétylène (dans les conditions normales) peut-on obtenir en faisant réagir de l'eau sur 0,80 kg de CaC_2?

119. Combien de grammes de NaCl peut-on tirer de 265 g de Na_2CO_3?

120. En faisant passer sur un catalyseur un mélange de 10 moles de SO_2 et 15 moles de O_2, on a vu se former 8 moles de SO_3. Combien de moles de SO_2 et de O_2 n'ont-elles pas réagi?

121. 7,3 g de HCl ont été mélangés à 4,0 g de NH_3. Combien de grammes de NH_4Cl en résultent-ils? Trouver la masse du gaz qui est resté après la réaction.

122. Quel volume d'air faudra-t-il pour brûler 1 m^3 d'un gaz ayant la composition volumétrique suivante: 50 % de H_2, 35 % de CH_4, 8 % de CO, 2 % de C_2H_4 et 5 % d'impuretés incombustibles? La teneur de l'air en oxygène est égale à 21 % (volumiques).

123. En faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon incandescent, on obtient du gaz à l'eau constitué de volumes égaux de CO et de H_2. Quel volume de gaz à l'eau (dans les conditions normales) peut-on obtenir à partir de 3,0 kg de charbon?

124. Porté à chaud, le carbonate de calcium se décompose en CaO et CO_2. Quelle masse de calcaire naturel à 90 % (massiques) de $CaCO_3$ faut-il prendre pour préparer 7,0 t de chaux anhydre?

125. On a versé une solution contenant 5,0 g de KOH dans une autre solution contenant 6,8 g de $AlCl_3$. Trouver la masse du précipité qui s'est formé.

126. On a fait passer 3,36 l de dioxyde de carbone pris dans les conditions normales à travers une solution de 7,4 g d'hydroxyde de calcium. Trouver la masse totale des sels issus de la réaction.

127. Calculer la masse du cristallohydrate $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ préparé par dissolution de 10 g de cuivre dans de l'acide nitrique, suivie de l'évaporation de la solution.

128. Le traitement de 3,90 g d'un mélange d'aluminium et de son oxyde à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium a conduit au dégagement de 840 ml de gaz mesuré dans les conditions normales. Déterminer la composition centésimale (en masse) du mélange de départ.

129. 5,10 g d'un magnésium partiellement oxydé en poudre ont été traités à l'acide chlorhydrique. Au cours de la réaction on a vu se dégager 3,74 l de H_2 mesuré dans les conditions normales. Quel pourcentage (massique) du magnésium contenait l'échantillon?

130. Par un traitement approprié, on a tiré 0,0998 g de SiO_2 du copeau de fonte de masse 3,4260 g. Déterminer le pourcentage (massique) du silicium dans la fonte analysée.

131. Quel volume d'hydrogène (dans les conditions normales) est-il nécessaire pour réduire 125 g de MoO_3 en métal?

132. La réaction de l'acide chlorhydrique sur 1,20 g d'un alliage magnésium-aluminium a fourni 1,42 l d'hydrogène mesuré à 23 °C et sous une pression de 100,7 kPa. Calculer la composition centésimale (en masse) de l'alliage.

133. En vue de déterminer la teneur en NaCl de $NaNO_3$ technique, 2,00 g de ce dernier ont été dissous dans l'eau et additionnés de solution de $AgNO_3$ prise en excès. Le précipité obtenu a été lavé et séché. La masse du précipité s'est trouvée égale à 0,287 g. Trouver la masse de NaCl que contenait l'échantillon initial.

Questions pour l'autocontrôle

134. La formule la plus simple de l'hydrazine est NH_2. Quelle est sa formule vraie, si la densité de la vapeur d'hydrazine par rapport à l'air est égale à 1,1 : a) NH_2; b) N_2H_4; c) N_3H_6?

135. La formule la plus simple d'une combinaison de carbone et d'hydrogène s'écrit CH_2. Comment s'écrit la formule réelle de ce composé, étant donné que la masse de 1 l de gaz est égale à la masse d'un litre d'azote: a) C_3H_6; b) C_2H_4; c) C_4H_8?

136. Quelle est la formule moléculaire d'une combinaison d'azote et d'oxygène, si la densité de ce gaz par rapport à l'hydrogène vaut 15: a) NO; b) N_2O; c) NO_2?

137. Un métal s'est substitué à 16,8 ml d'hydrogène dans un acide (les conditions sont supposées normales). Quel volume de N_2 faut-il prendre pour lier cette quantité d'hydrogène en NH_3: a) 11,2 ml; b) 5,6 ml; c) 8,4 ml?

138. En se décomposant, $CaCO_3$ a dégagé 11,2 l de CO_2. A quoi est égale la masse de KOH nécessaire pour lier le gaz dégagé en carbonate: a) 56 g; b) 112 g; c) 28 g?

139. Quelle réaction a la solution issue de l'action de 90 g de NaOH sur 73 g de HCl: a) neutre; b) acide; c) basique?

CHAPITRE II

CLASSES PRINCIPALES DES COMPOSÉS MINÉRAUX

Les composés minéraux sont classés d'après leur composition, ainsi que d'après leurs propriétés (caractères fonctionnels). Du point de vue de la composition on distingue, avant tout, les composés binaires (constitués de deux éléments) et les composés constitués de plusieurs éléments.

Parmi les *composés binaires* on trouve, par exemple, les combinaisons des différents éléments avec l'oxygène (*oxydes*), les halogènes (*halogénures*: fluorures, chlorures, bromures, iodures), le soufre (*sulfures*), l'azote (*nitrures*), le phosphore (*phosphures*), le carbone (*carbures*) ainsi que les combinaisons métalliques de l'hydrogène

(*hydrures*). Les noms des composés binaires sont formés en ajoutant à la racine latine du nom de l'élément le plus électronégatif la terminaison *ure* (exception faite pour les combinaisons de l'oxygène qu'on appelle oxydes); puis on met le nom de l'élément moins électronégatif précédé de la préposition *de*. Ainsi, Al_2O_3 est l'oxyde d'aluminium (mais OF_2 est le fluorure d'oxygène, le fluor étant un élément plus électronégatif que l'oxygène), NaCl est le chlorure de sodium, CaC_2 est le carbure de calcium et ainsi de suite. Lorsque l'élément le moins négatif peut présenter plusieurs états d'oxydation son degré d'oxydation est indiqué en chiffres romains entre parenthèses: CO oxyde de carbone (II), CO_2 oxyde de carbone (IV), $FeCl_3$ chlorure de fer (III). Parfois, à la place du degré d'oxydation de l'atome moins électronégatif, on indique, à l'aide de noms de nombre grecs (mono, di, tri, tétra, penta, hexa), le nombre des atomes de l'élément plus électronégatif que l'on trouve dans le composé considéré: CO monoxyde de carbone, CO_2 dioxyde de carbone, $FeCl_3$ trichlorure de fer, SF_6 hexafluorure de soufre.

Les composés hydrogénés de non-métaux manifestant un caractère acide peuvent porter un autre nom, formé suivant les règles adoptées pour les acides (v. plus loin).

Parmi les composés à plusieurs éléments, un groupe important est celui des *hydroxydes*: corps qui comportent des groupes hydroxyles OH et que l'on peut considérer comme des combinaisons des oxydes avec l'eau. On y trouve aussi bien les bases (hydroxydes basiques), telles que NaOH, $Ca(OH)_2$, etc., que les acides (hydroxydes acides): HNO_3, H_2SO_4 ..., ainsi que les corps pouvant manifester des propriétés acides ou basiques (hydroxydes amphotères). Les noms des hydroxydes à caractère acide sont formés selon les règles établies pour les acides (v. plus loin). Ceux des hydroxydes basiques se composent du mot « hydroxyde » suivi du nom de l'élément (précédé de la préposition *de*), après lequel on indique, si nécessaire, le degré d'oxydation en chiffres romains mis entre parenthèses. Ainsi, LiOH est dénommé hydroxyde de lithium, $Fe(OH)_2$ hydroxyde de fer (II).

D'après leurs propriétés fonctionnelles, les composés minéraux se subdivisent en classes suivant les fonctions caractéristiques qu'ils remplissent dans les réactions chimiques. Ainsi, les oxydes peuvent être *non salifiables* (*neutres*) ou *salifiables*. Ces derniers se subdivisent, à leur tour, en oxydes basiques, acides et amphotères.

On appelle *basiques* les oxydes qui forment des sels en réagissant sur les acides ou les oxydes acides. Il existe une correspondance entre les oxydes basiques et les bases. Ainsi, à l'oxyde de calcium CaO répond la base hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$; à l'oxyde de cadmium CdO l'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$.

Les *oxydes acides* sont ceux qui forment des sels par réaction avec les bases ou les oxydes basiques. En fixant l'eau d'une façon directe ou indirecte, les oxydes acides se transforment en acides: c'est ainsi

que le dioxyde de silicium SiO_2 forme l'acide silicique et l'oxyde d'azote (V) N_2O_5 l'acide nitrique HNO_3.

Les oxydes acides peuvent être préparés en détachant l'eau des acides correspondants, d'où leur autre nom d'anhydrides d'acides.

On a baptisé *amphotères* les oxydes qui donnent des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases. Ce sont, par exemple, ZnO, Al_2O_3, SnO, SnO_2, PbO, Cr_2O_3.

Les *oxydes neutres* n'agissent ni sur les acides ni sur les bases. Tels sont l'oxyde d'azote (I) N_2O, l'oxyde d'azote (II) NO, etc.

Il existe des combinaisons oxygénées dont la composition est celle des oxydes, alors que leur structure et leurs propriétés les font ranger parmi les sels. Ce sont les peroxydes.

On appelle *peroxydes* les sels du peroxyde d'hydrogène H_2O_2, tels que Na_2O_2, CaO_2. Le trait distinctif de la structure de ces composés est la présence de deux atomes d'oxygène liés entre eux (pont d'oxygène) : —O—O—.

Une classe importante des substances minérales (toujours d'après leurs caractères fonctionnels) est constituée par les *acides*. Du point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, les acides sont les corps aptes à se dissocier en solution en formant des ions hydrogène. Selon la théorie protolytique (protonique) des acides et des bases, les acides sont les corps qui peuvent être donneurs de protons (qui peuvent céder un ion hydrogène).

Les acides sont caractérisés par la propriété de réagir sur les bases, les oxydes basiques et amphotères en formant des sels :

$$2HNO_3 + Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2HCl + CaO = CaCl_2 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O$$

Suivant que l'oxygène est présent ou absent dans leur composition, les acides sont *oxygénés* (*oxacides*) : H_2SO_4, HNO_3 . . ., ou *non oxygénés* : HBr, H_2S... Etant donné que les molécules d'acides peuvent comporter un nombre variable d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être substitués par un métal, on distingue les acides monobasiques (acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène HCl, acide nitreux HNO_2 ...), dibasiques (acide sulfureux H_2SO_3, acide carbonique H_2CO_3 ...), tribasiques (acide orthophosphorique H_3PO_4 ...) et ainsi de suite.

Le nom d'un acide est dérivé de l'élément dont il est issu. Dans le cas des acides non oxygénés, le nom de l'élément (ou d'un groupe d'éléments, tel CN) reçoit le suffixe *hydrique* : HF acide fluorhydrique (ou fluorure d'hydrogène ou hydrogène fluoré), H_2S acide sulfhydrique (sulfure d'hydrogène, hydrogène sulfuré), HCN acide cyanhydrique (cyanure d'hydrogène, hydrogène cyanuré).

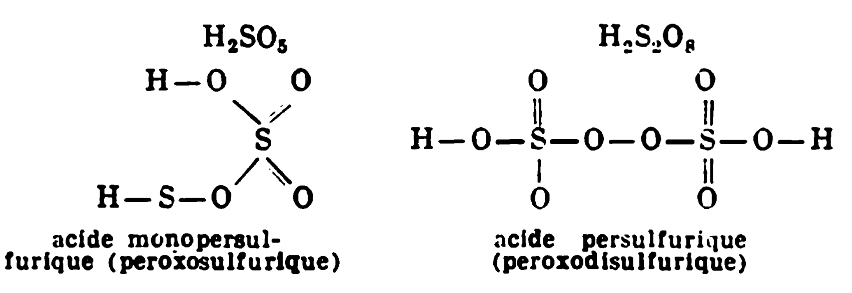
Le nom d'un oxacide dépend du degré d'oxydation de l'élément correspondant. Parfois, on est obligé d'utiliser tout un système de

procédés. Ainsi, pour les halogènes, au fur et à mesure que le degré d'oxydation baisse, on se sert des préfixes et des suffixes *per* et *ique*, *ique*, *eux*, *hypo* et *eux*: $HClO_4$ acide perchlorique, $HClO_3$ acide chlorique, $HClO_2$ acide chloreux, $HOCl$ acide hypochloreux. Si l'élément ne présente que deux degrés d'oxydation dans ses acides, on se limite à utiliser les suffixes *ique* (degré supérieur) et *eux* (degré inférieur): HNO_3 acide nitrique, HNO_2 acide nitreux.

Lorsqu'un élément, tout en gardant un même degré d'oxydation, forme plusieurs acides différents qui renferment tous un seul atome de cet élément dans leur molécule (HPO_3 et H_3PO_4 par exemple), le nom de l'acide contenant le moins d'atomes d'oxygène reçoit le préfixe *méta*, le nom de l'acide qui renferme le plus d'atomes d'oxygène prenant le préfixe *ortho* (HPO_3 acide métaphosphorique, H_3PO_4 acide orthophosphorique).

Si la molécule d'acide renferme deux atomes de l'élément de base, son nom se voit doter du préfixe *di*: $H_4P_2O_7$ acide diphosphorique, $H_2S_2O_7$ acide disulfurique...

Les acides qui ont dans leur composition le groupement atomique —O—O— peuvent être considérés comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène. On les appelle *acides peroxo* ou *peracides*. Si besoin est, on utilise, dans leur nom, un préfixe indiquant le nombre d'atomes de l'élément de base:



acide monopersulfurique (peroxosulfurique) — acide persulfurique (peroxodisulfurique)

Les *bases* constituent encore une classe importante des composés minéraux, caractérisés par une communauté des propriétés. Electrolytiquement, ce sont les corps susceptibles de se dissocier en solution avec formation d'ions hydroxyde. Ce sont donc les hydroxydes basiques.

La caractéristique distinctive des bases est leur aptitude à entrer en réaction avec les acides, les oxydes acides ou amphotères pour former des sels:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$
$$2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O$$

Pour la théorie protolytique (protonique), les bases sont les corps qui peuvent servir d'accepteurs de protons (qui sont aptes à fixer l'ion hydrogène). Si l'on se place à ce point de vue, on classera dans la catégorie des bases non seulement les hydroxydes

basiques, mais aussi certains autres corps, tels que l'ammoniac dont la molécule peut fixer un proton en formant l'ion ammonium:

$$NH_3+H^+=NH_4^+$$

En effet, l'ammoniac, tout comme les hydroxydes basiques, a la faculté de réagir sur les acides en formant des sels:

$$NH_3+HCl=NH_4Cl$$

Suivant le nombre de protons pouvant se fixer sur la base, on distingue les bases monoacides (LiOH, KOH, NH_3...), diacides [Ca $(OH)_2$, Fe $(OH)_2$...] et ainsi de suite.

Les *hydroxydes amphotères* sont dissociables en solution aqueuse aussi bien suivant le type acide (formant des cations hydrogène) que suivant le type basique (formation d'anions hydroxyle). Ils peuvent servir de donneurs ainsi que d'accepteurs de protons. Voilà pourquoi les hydroxydes amphotères engendrent des sels en agissant aussi bien sur les acides que sur les bases. En réagissant sur les acides, les hydroxydes amphotères manifestent leur caractère basique, alors que la réaction avec les bases met en évidence leur caractère acide:

$$Zn(OH)_2+2HCl=ZnCl_2+2H_2O$$

$$Zn(OH)_2+2NaOH=Na_2ZnO_2+2H_2O$$

Parmi les hydroxydes amphotères on trouve, par exemple, Zn $(OH)_2$, Al $(OH)_3$, Pb $(OH)_2$, Sn $(OH)_2$, Cr $(OH)_3$.

On peut dire que les *sels* sont les produits d'une substitution complète ou partielle des atomes d'hydrogène dans la molécule d'un acide par des atomes métalliques ou bien les produits d'une substitution complète ou partielle des groupes hydroxo dans la molécule d'un hydroxyde basique par des groupes acides. La substitution complète des hydrogènes dans une molécule d'acide conduit aux *sels neutres*, une substitution incomplète aux *sels acides* (*hydrosels*). Les sels acides sont formés par les acides polybasiques.

Les *sels basiques* (*hydroxosels*) résultent d'une substitution incomplète des groupes hydroxo dans la molécule d'un hydroxyde basique par des groupes acides. Les sels basiques ne peuvent provenir que d'hydroxydes polyacides.

Une réaction acide-base conduit à un sel acide, lorsque la base a été prise en quantité insuffisante, le sel neutre ne pouvant donc se former, par exemple:

$$H_2SO_4+NaOH=NaHSO_4+H_2O$$

On obtient un sel basique dans les cas où la quantité prise de l'acide ne suffit pas pour préparer le seul neutre:

$$Fe(OH)_3+H_2SO_4=FeOHSO_4+2H_2O$$

Le nom d'un sel se compose du nom de l'anion et du nom du cation précédé de la préposition *de* (chlorure de sodium, sulfate de cuivre, etc.). Pour former le nom de l'anion, on prend la racine latine du nom de l'élément qui forme l'acide. Le degré d'oxydation du métal formant cation est indiqué, si nécessaire, à l'aide de chiffres romains que l'on place entre parenthèses après le nom du cation.

Les anions provenant des acides non oxygénés reçoivent la terminaison *ure*: les sels NaBr, FeS, KCN sont respectivement bromure de sodium, sulfure de fer (II), cyanure de potassium.

Les anions des acides oxygénés prennent les préfixes et les suffixes qui correspondent au degré d'oxydation de l'élément de base. Si le nom de l'acide correspondant se termine par *ique*, l'anion aura la terminaison *ate* (ou *iate*). Ainsi, les sels de l'acide sulfurique sont sulfates, ceux de l'acide chromique chromates et ainsi de suite. A un degré d'oxydation moins élevé (le nom de l'acide se terminant en *eux*) répond le suffixe *ite*: les sels de l'acide sulfureux sont appelés sulfites, ceux de l'acide nitreux nitrites, etc. Les préfixes figurant dans le nom de l'acide sont maintenus: les sels de l'acide hydpochloreux sont dits hypochlorites, ceux de l'acide permanganique permanganates. On appelle respectivement disulfates et diphosphates les sels des acides disulfurique et diphosphorique.

Les noms des acides les plus importants et de leurs sels figurent dans l'*Annexe* (*Tableau 4*).

Les noms des sels acides sont formés selon les mêmes règles, mais on y ajoute le préfixe *hydro* (ou *hydrogéno*) qui indique la présence d'atomes d'hydrogène non substitués (leur nombre est donné à l'aide des noms de nombre grecs di, tri, etc.). Ainsi, Ba $(HCO_3)_2$ est l'hydrogénocarbonate de baryum, NaH_2AsO_4 le dihydroorthoarséniate de sodium, LiHS l'hydrosulfure de lithium.

Dans le cas des sels basiques, on applique les mêmes règles que pour les sels neutres, mais le nom du cation est complété par le préfixe *hydroxo* indiquant la présence de groupes hydroxo non substitués. Ainsi, FeOHCl est baptisé chlorure d'hydroxofer (II), $(NiOH)_2SO_4$ sulfate d'hydroxonickel (II), $Al(OH)_2NO_3$ nitrate de dihydroxoaluminium.

Parfois, la formation d'un sel basique s'accompagne du détachement d'eau:

$$Bi(OH)_2Cl = BiOCl + H_2O$$

Les sels qui en résultent (*oxosels*) ne comportent pas de groupes hydroxo, mais gardent les propriétés des sels basiques étant, notamment, susceptibles de réactions avec les acides conduisant aux sels neutres:

$$BiOCl + 2HCl = BiCl_3 + H_2O$$

Les noms des cations oxygénés qui entrent dans la composition des oxosels (BiO^+, SbO^+, UO_2^{2+} ...) sont dérivés du nom du métal

à l'aide de la terminaison *yle*: BiO^+ bismuthyle, SbO^+ antimonyle, UO_2^{2+} uranyle. Les sels correspondants reçoivent donc les noms: $BiOCl$ chlorure de bismuthyle, $UO_2(NO_3)_2$ nitrate d'uranyle et ainsi de suite.

Problèmes

140. Ecrire les formules des anhydrides des acides suivants: H_2SO_4, H_3BO_3, $H_4P_2O_7$, $HOCl$, $HMnO_4$.

141. Ecrire les formules des oxydes qui correspondent aux hydroxydes énumérés: H_2SiO_3, $Cu(OH)_2$, H_3AsO_4, H_2WO_4, $Fe(OH)_3$.

142. Etablir les équations des réactions à l'aide desquelles on peut réaliser les transformations indiquées:

$$Ba \rightarrow BaO \rightarrow BaCl_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4$$

$$Mg \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2$$

143. Ecrire les équations des réactions permettant d'effectuer les transformations suivantes:

$$Zn \rightarrow K_2ZnO_2 \qquad S \rightarrow H_2SO_3$$

$$NH_3 \rightarrow HNO_3 \qquad Cu \rightarrow CuS$$

144. Lesquels des gaz ci-après entrent en interacion chimique avec une solution alcaline: HCl, H_2S, NO_2, N_2, Cl_2, CH_4, SO_2, NH_3? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

145. Quels sels peut-on préparer, si l'on dispose de $CuSO_4$, $AgNO_3$, K_3PO_4, $BaCl_2$? Ecrire les équations des réactions et nommer les sels obtenus.

146. Nommer les composés suivants: K_2O_2, MnO_2, BaO_2, MnO, CrO_3, V_2O_5.

147. Comment démontrer le caractère amphotère de ZnO, Al_2O_3, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$?

148. Est-ce que les réactions ci-dessous sont possibles en solution:

$$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_3 + CuCl_2$$

$$FeS + K_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + K_2S$$

$$AgCl + KNO_3 \rightarrow AgNO_3 + KCl \ ?$$

Donner une réponse argumentée.

149. Est-il possible de préparer une solution contenant simultanément: a) $Ba(OH)_2$ et HCl; b) $CaCl_2$ et Na_2CO_3; c) $NaCl$ et $AgNO_3$; d) KCl et $NaNO_3$? Indiquer quels cas sont impossibles et pourquoi.

150. Lesquels des acides énumérés forment des sels acides: HI, H_2Se, H_2SeO_3, $H_2C_2O_4$, CH_3COOH?

151. Quels acides peut-on obtenir par la réaction directe des oxydes P_2O_5, CO_2, N_2O_5, NO_2, SO_2 sur l'eau?

152. Avec lesquelles des substances énumérées ci-après réagira l'acide chlorhydrique: N_2O_5, $Zn(OH)_2$, CaO, $AgNO_3$, H_3PO_4, H_2SO_4? Etablir les équations des réactions.

153. Lesquels des corps indiqués réagissent sur l'hydroxyde de sodium: HNO_3, CaO, CO_2, $CuSO_4$, $Cd(OH)_2$, P_2O_5? Ecrire les équations des réactions.

154. Ecrire les équations des réactions témoignant du caractère basique de FeO, Cs_2O, HgO, Bi_2O_3.

155. Ecrire les équations des réactions démontrant le caractère acide de SeO_2, SO_3, Mn_2O_7, P_2O_5, CrO_3.

156. Etablir les équations des réactions de préparation du chlorure de magnésium : a) par action d'un acide sur le métal ; b) par action d'un acide sur une base ; c) par action d'un sel sur un autre sel.

157. Etablir les équations des réactions acide-base conduisant aux sels suivants: $NaNO_3$, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4, K_2S, $Fe_2(SO_4)_3$.

158. Quels corps peuvent-ils résulter d'une interaction acide-sel ? Acide-base? Sel-sel? Citer des exemples de réactions.

159. Ecrire les formules des sels neutres et acides de potassium et de calcium formés par a) l'acide carbonique ; b) l'acide arsénieux.

160. Nommer les sels: $SbONO_3$, $[Fe(OH)_2]_2CrO_4$, $(AlOH)SO_4$, Cd $(HS)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

161. L'interaction de quelles substances aboutit-elle au dihydro-orthoantimoniate de sodium, au métachromite de sodium, à l'hydro-orthoarséniate de potassium, au sulfate d'hydroxoaluminium? Etablir des équations des réactions.

162. Ecrire les équations des réactions de formation de $Mg_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ba(NO_3)_2$ faisant intervenir: a) un oxyde basique et un oxyde acide; b) une base et un oxyde acide; c) un oxyde basique et un acide; d) une base et un acide.

163. Ecrire les équations des réactions permettant de préparer en laboratoire les substances suivantes: a) chlorure d'hydrogène; b) sulfure de plomb ; c) sulfate de baryum ; d) orthophosphate d'argent ; e) hydroxyde de fer (III) ; f) nitrate de cuivre (II).

164. Nommer les sels : a) $Zn(NO_3)_2$; b) NaH_2SbO_4 ; c) $K_2H_2P_2O_7$; d) $Al(OH)_2NO_3$; e) $CaCrO_4$; f) K_3AsO_4 ; g) $Na_2Cr_2O_7$; h) $Ba(HSO_3)_2$; i) $CrOHSO_4$; j) $(CuOH)_2CO_3$; k) NaHS.

Questions pour l'autocontrôle

165. Lesquels des hydroxydes énumérés peuvent former des sels basiques : a) $Cu(OH)_2$; b) $Ca(OH)_2$; c) LiOH ; d) $Al(OH)_3$; e) KOH ?

166. L'anhydride de quel acide est P_2O_5 : a) de l'acide phosphoreux ; b) de l'acide diphosphorique ; c) de l'acide orthophosphorique ?

167. De quel acide peut provenir l'anhydride Cl_2O_7 : a) de l'acide perchlorique; b) de l'acide chlorique; c) de l'acide chloreux?

168. Lesquels des composés ci-dessous sont des peroxydes: a) NO_2 ; b) K_2O_2 ; c) BaO_2 ; d) MnO_2?

169. Dans une réaction de neutralisation de l'hydroxyde de

potassium par l'acide orthoarsénique la masse équivalente de ce dernier s'est trouvée égale à 142 g/mol. Quel sel en est issu : a) orthoarséniate de potassium ; b) hydroorthoarséniate de potassium ; c) dihydroorthoarséniate de potassium ?

170. Quelle formule correspond-elle à l'acide manganique : a) $HMnO_4$; b) H_4MnO_4 ; c) H_2MnO_4 ?

171. Laquelle de ces formules répond au chlorate de baryum : a) $BaCl_2$; b) $Ba(OCl)_2$; c) $Ba(ClO_3)_2$; d) $Ba(ClO_2)_2$?

172. Quel nom correspond-il au sel $(CuOH)_2CO_3$: a) hydrogénocarbonate de cuivre ; b) carbonate d'hydroxocuivre (II) ; c) carbonate de dihydroxocuivre (II) ?

173. A quel sel conduit la réaction entre 1 mole d'hydroxyde de zinc et 2 moles d'acide orthophosphorique : a) orthophosphate de zinc ; b) dihydroorthophosphate de zinc ; c) orthophosphate d'hydroxozinc ; d) hydroorthophosphate de zinc ?

174. Par laquelle des réactions ci-dessous peut-on préparer le sel neutre à partir du chlorure d'hydroxomagnésium : a) $MgOHCl + NaOH$; b) $MgOHClO_3 + NaOH$; c) $MgOHClO_3 + HCl$; d) $MnOHCl + HCl$?

CHAPITRE III

STRUCTURE DE L'ATOME. RADIOACTIVITÉ

1. Structure électronique des atomes. Propriétés des éléments en fonction de la structure de leurs atomes

Quand on a affaire à des problèmes relatifs à la structure électronique des atomes, il faut partir du fait que tout état électronique stable dans l'atome est caractérisable par des valeurs déterminées des nombres quantiques n, l, m et s. Un état électronique répondant à des valeurs déterminées des nombres quantiques n, l et m est dit *orbitale électronique de l'atome*.

Toute orbitale atomique (OA) est caractérisée par une certaine distribution spatiale de la fonction d'onde ψ dont le carré définit la probabilité de trouver l'électron dans la région correspondante de l'espace. Les orbitales atomiques, auxquelles répondent les valeurs de l égales à 0, 1, 2 et 3, sont appelées respectivement *orbitales s, p, d* et *f*. En représentant graphiquement la structure électronique des atomes, on symbolise chaque orbitale à l'aide du signe □.

Selon le *principe de Pauli*, l'atome ne peut comporter deux électrons ayant les mêmes jeux de nombres quantiques. Il s'ensuit que chaque orbitale atomique ne peut porter plus de deux électrons, dont les nombres quantiques de spin doivent être différents, ce qui est symbolisé comme suit: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

A l'état stable (non excité) d'un atome à plusieurs électrons répond une répartition des électrons sur les OA, pour laquelle l'énergie de l'atome est minimale. Les OA se remplissent donc dans l'ordre d'accroissement de leur énergie (sans déroger au principe de Pauli!). L'ordre de remplissage des OA par les électrons est conforme aux *règles de Kletchkovski* qui tiennent compte de la dépendance liant l'énergie de l'orbitale aux nombres quantiques principal (n) et orbital (l). D'après ces règles, les électrons occupent les OA dans l'ordre d'accroissement successif de la somme $n + l$ (*première règle de Kletchkovski*) et dans l'ordre d'accroissement successif du nombre quantique principal n, si cette somme est la même (*deuxième règle de Kletchkovski*).

Exemple 1. Quel sous-niveau est-il occupé par les électrons dans l'atome, une fois le sous-niveau $4p$ saturé?

Réponse. Le sous-niveau $4p$ est caractérisé par la somme $n + l$ valant $4 + 1 = 5$. La même somme $n + l$ caractérise les sous-niveaux $3d$ $(3 + 2 = 5)$ et $5s$ $(5 + 0 = 5)$. Mais à l'état $3d$ répond une valeur de n ($n = 3$) inférieure à celle qui correspond à l'état $4p$: le sous-niveau $3d$ se remplit donc avant le sous-niveau $4p$. Par conséquent, une fois le sous-niveau $4p$ saturé, on verra se remplir le sous-niveau $5s$, auquel répond une valeur de n plus élevée ($n = 5$).

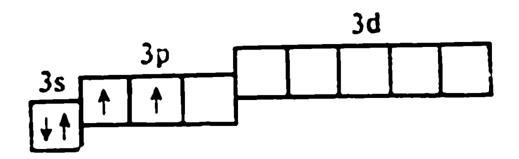
Exemple 2. Quel sous-niveau sera-t-il occupé après le sous-niveau $4s$?

Réponse. Au sous-niveau $4s$ correspond la somme $n + l = 4 + 0 = 4$. La même somme $n + l$ caractérise le sous-niveau $3p$, mais le remplissage de celui-là précède le remplissage du sous-niveau $4s$, car à ce dernier répond une valeur plus élevée du nombre quantique principal. Après le sous-niveau $4s$ on verra donc se remplir un sous-niveau caractérisé par la somme $n + l = 5$ et de toutes les combinaisons possibles de $n + l$ correspondant à cette somme ($n = 3$, $l = 2$; $n = 4$, $l = 1$; $n = 5$, $l = 0$) se réalisera tout d'abord celle qui présente la moindre valeur du nombre quantique principal: le sous-niveau $4s$ sera suivi du sous-niveau $3d$.

Dans les limites d'un sous-niveau énergétique, les électrons se placent sur les OA en conformité avec la *règle de Hund*, selon laquelle à l'énergie minimale de l'atome répond une répartition des électrons sur les OA d'un sous-niveau donné telle que la valeur absolue du spin total de l'atome soit maximale. Toute autre disposition des électrons fera passer l'atome dans un état excité, d'une énergie plus élevée.

Exemple 3. Etablir la formule électronique de l'atome de silicium et le schéma graphique du remplissage des orbitales de valence de cet atome pour ses états normal et excité.

Réponse. On écrit la formule électronique de l'atome de silicium: $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Les orbitales de valence de cet atome sont celles de sa couche électronique périphérique (troisième): $3s$, $3p$ et les orbitales vacantes $3d$. Graphiquement, le schéma du remplissage de ces orbitales se présente comme suit:

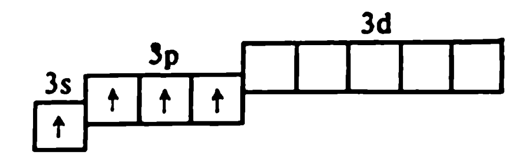


La répartition des électrons sur le sous-niveau $3p$ y est montrée en conformité avec la règle de Hund: le spin résultant de l'atome a dans ce cas sa valeur maximale (1). Les autres dispositions possibles des électrons sur le sous-niveau $3p$, telles que

3p ↑ ↓ ou 3p ↑↓

répondent à la valeur nulle du spin total de l'atome, c'est-à-dire à son état excité.

En dépensant une certaine énergie, on peut faire passer un des électrons $3s$ de l'atome de silicium sur l'orbitale $3p$ vacante. Alors, l'énergie de l'atome croît et la configuration électronique qui en résulte ($1s^22s^22p^63s^13p^3$) correspond également à un des états excités possibles du silicium:



On appelle *analogues électroniques* les éléments dont les électrons de valence occupent des orbitales définies par une même formule. Dans la classification périodique des éléments, les analogues électroniques font partie d'un même sous-groupe.

Exemple 4. Pour quelle raison le chlore et le manganèse se trouvent-ils dans le même groupe de la classification périodique des éléments? Pourquoi les place-t-on dans deux sous-groupes différents?

Réponse. Les configurations électroniques de ces atomes sont les suivantes

$$\text{Cl} \quad 1s^22s^22p^63s^23p^5 \quad \text{et} \quad \text{Mn} \quad 1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$$

Les électrons de valence du chlore sont $3s^23p^5$ et ceux du manganèse $3d^54s^2$. N'étant pas des analogues électroniques, ces éléments ne sont pas à placer dans un même sous-groupe. Mais les orbitales de valence des atomes de ces éléments comportent un nombre égal d'électrons: 7. C'est la raison pour laquelle les deux éléments sont classés dans le même groupe VII du tableau de Mendéléev, mais dans deux sous-groupes différents.

L'*énergie d'ionisation* est l'énergie nécessaire pour détacher un électron d'un atome, ce dernier devenant un ion à charge positive.

Usuellement, l'énergie d'ionisation est exprimée en électrons-volts (eV) [1].

On peut déterminer l'énergie d'ionisation en soumettant les atomes au bombardement des électrons accélérés dans un champ électrique. La plus petite différence de potentiel, à laquelle la vitesse de l'électron devient suffisamment élevée pour ioniser un atome donné, est dite *potentiel d'ionisation* des atomes de l'élément concerné. Le potentiel d'ionisation (I) exprimé en volts (V) est numériquement égal à l'énergie d'ionisation (E) exprimée en électrons-volts.

En dépensant une énergie suffisante, il est possible d'éliminer de l'atome deux, trois électrons ou plus. Le premier potentiel d'ionisation correspond à l'énergie de détachement d'un premier électron, le deuxième potentiel d'ionisation à l'énergie de détachement d'un second électron et ainsi de suite.

Au fur et à mesure que les électrons sont détachés de l'atome, la charge positive de l'ion formé augmente. L'élimination de chaque électron suivant demande donc une énergie toujours plus élevée: les potentiels d'ionisation successifs d'un atome (I_1, I_2, I_3, ...) forment une série croissante. On peut le voir sur l'exemple des atomes de béryllium, de bore et de carbone:

	Be	B	C
I_1	9,3	8,3	11,3
I_2	18,2	25,2	24,4
I_3	253,9	37,9	47,9

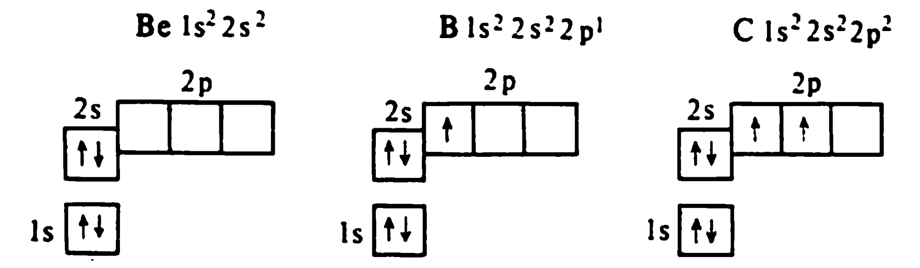
Le potentiel d'ionisation croît d'une façon particulièrement brusque, quand l'électron détaché a un nombre quantique principal inférieur à celui de l'électron précédent. Ainsi, pour Be ($1s^2 2s^2$), la différence entre I_1 et I_2 est beaucoup moins importante qu'entre I_2 et I_3. Cela vient de ce que le détachement du troisième électron qui se trouve plus près du noyau que les deux précédents, demande une énergie plus considérable.

Toutes les autres conditions étant égales, le potentiel d'ionisation est d'autant plus élevé que la charge nucléaire est plus grande et que le rayon de l'atome ou de l'ion est plus petit. Il faut donc s'attendre à ce que l'augmentation de la charge du noyau à l'intérieur d'une période s'accompagne de la tendance à l'accroissement du potentiel d'ionisation (pour les électrons à même nombre quantique principal). En effet, les valeurs de I_1 et I_2 pour Be sont inférieures aux valeurs correspondantes pour C.

Mais il ne faut pas oublier que le potentiel d'ionisation dépend aussi de la configuration électronique de l'atome ou de l'ion. Ainsi, les sous-niveaux remplis entièrement ou à moitié présentent une stabilité particulièrement élevée. En confrontant les configurations

[1] 1 eV correspond à une énergie d'ionisation de 96,48 kJ/mol.

électroniques des atomes considérés



on peut se rendre compte que c'est la configuration électronique de l'atome Be qui est la plus stable (sous-niveau $2s$ complet). Son ionisation demandera donc une énergie élevée. Chez le bore, bien que son noyau ait une charge plus grande, le détachement de l'électron $2p$ consomme moins d'énergie que le détachement d'un électron $2s$ de l'atome de béryllium.

Problèmes

175. Combien de valeurs du nombre quantique magnétique sont-elles possibles pour les électrons d'un sous-niveau énergétique dont le nombre quantique orbital $l = 2$? $l = 3$?

176. Quel nombre maximal d'électrons peut contenir un atome dans sa couche électronique à nombre quantique principal $n = 4$?

177. En se référant à la règle de Kletchkovski, déterminer l'ordre d'occupation des orbitales électroniques caractérisées par la somme $n + l$; a) 5; b) 6; c) 7.

178. Indiquer le numéro atomique de l'élément dans lequel on voit: a) se terminer le remplissage des orbitales $4d$; b) commencer le remplissage du sous-niveau $4p$.

179. Quel sous-niveau est-il occupé dans les atomes après le sous-niveau $5s$?

180. Dans quel élément voit-on commencer le remplissage du sous-niveau $4f$? Dans quel élément le remplissage de ce sous-niveau s'achève-t-il?

181. Le remplissage de quel sous-niveau des atomes succède-t-il à celui du sous-niveau $5p$? Du sous-niveau $5d$?

182. Ecrire les formules électroniques des atomes des éléments ayant les noyaux aux charges suivantes: a) 8; b) 13; c) 18; d) 23; e) 53; f) 63; g) 83. Représenter graphiquement l'occupation par les électrons des orbitales de valence de ces atomes.

183. Indiquer les configurations électroniques impossibles parmi celles qui sont énumérées ci-dessous et exposer la raison de l'impossibilité de leur réalisation: a) $1p^3$; b) $3p^6$; c) $3s^2$; d) $2s^2$; e) $2d^5$; f) $5d^2$; g) $3f^{12}$; h) $2p^4$; i) $3p^7$.

184. Combien d'orbitales $3d$ vacantes possèdent les atomes excités: a) Cl; b) V; c) Mn?

185. Combien d'électrons non accouplés renferment les atomes non excités : a) B ; b) S ; c) As ; d) Cr ; e) Hg ; f) Eu ?

186. Représenter graphiquement les schémas électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Comment expliquer la stabilité particulière de la configuration électronique de l'ion Fe^{3+}?

187. Indiquer les traits singuliers des configurations électroniques des atomes de cuivre et de chrome. Combien d'électrons $4s$ contiennent les atomes non excités de ces éléments?

188. La structure de la couche électronique de valence de l'atome d'un élément donné s'exprime par la formule : a) $5s^2 5p^4$; b) $3d^5 4s^1$. Déterminer le numéro atomique et le nom de l'élément.

189. La structure électronique d'un atome est décrite par la formule $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. De quel élément s'agit-il ?

190. Ecrire les formules électroniques des ions : a) Sn^{2+} ; b) Sn^{4+} ; c) Mn^{2+} ; d) Cu^{2+} ; e) Cr^{3+} ; f) S^{2-}.

191. Chez les éléments de quelles périodes les électrons de la couche périphérique sont-ils caractérisés par la valeur de $n + l = 5$?

192. Enumérer les analogues électroniques parmi les éléments du groupe VI de la classification périodique des éléments. Ecrire sous une forme générale les formules électroniques des sous-niveaux lectroniques de valence des atomes de ces éléments.

193. Pourquoi le chrome et le soufre, le phosphore et le vanadium sont-ils disposés dans le même groupe de la classification périodique ? Pourquoi les place-t-on dans des sous-groupes différents ?

194. Pourquoi le cuivre a-t-il un volume atomique moins important que celui du potassium qui se trouve dans le même groupe et dans la même période ?

195. Pour l'atome de carbone, les valeurs des potentiels d'ionisation successifs sont (en V) : $I_1 = 11{,}3$, $I_2 = 24{,}4$, $I_3 = 47{,}9$, $I_4 = 64$, $I_5 = 392$. Expliquer : a) l'allure de la variation des potentiels d'ionisation ; b) la raison du saut subit quand on passe de I_4 à I_5.

196. Les énergies d'ionisation des atomes des gaz rares valent (en eV) : He 24,6 ; Ne 21,6 ; Ar 15,8 ; Kr 14,0 ; Xe 21,1 ; Rn 10,8. Expliquer l'allure de la variation de l'énergie d'ionisation dans ce sous-groupe.

197. Les valeurs des premiers potentiels d'ionisation des éléments du groupe I de la classification périodique sont les suivantes (en V) : Li 5,4 ; Cs 3,9 ; Cu 7,7 ; Ag 9,2. Indiquer : a) dans quel sous-groupe du premier groupe les propriétés métalliques des éléments sont le plus prononcées ; b) comment expliquer les différences dans l'allure de la variation des valeurs des potentiels d'ionisation dans les sous-groupes.

198. Est-ce que l'énergie d'ionisation est la même pour l'atome de césium et pour celui de lithium, dans lequel l'électron de valence

a été préalablement excité en passant sur le sous-niveau 6*s*? Donner une réponse argumentée.

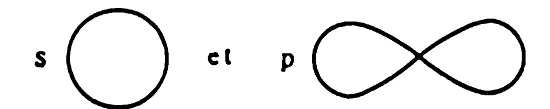
199. Comment varie, avec l'accroissement du numéro atomique, la valeur du premier potentiel d'ionisation chez les éléments de la deuxième période? Comment expliquer le fait que le premier potentiel d'ionisation de l'atome Be est plus élevé que celui des atomes Li et B?

200. Expliquer la variation de l'énergie d'ionisation (en eV) dans la série Mg-Al-Si:

	Mg	Al	Si
I_1	7,6	6,0	8,2
I_2	15,0	18,8	16,3
I_3	80,1	28,4	33,5

Questions pour l'autocontrôle

201. Quel est le sens physique de la représentation usuelle de orbitales atomiques:



a) surface de densité électronique égale renfermant une partie arbitraire du nuage électronique; b) trajectoire du mouvement de l'électron; c) surface renfermant le nuage électronique; d) surface de densité électronique égale renfermant une partie déterminée du nuage électronique?

202. Comment dépend l'énergie de l'électron dans un atome à plusieurs électrons du nombre quantique orbital, le nombre quantique principal étant constant: a) elle augmente lorsque l croît; b) elle diminue lorsque l croît; c) elle demeure constante?

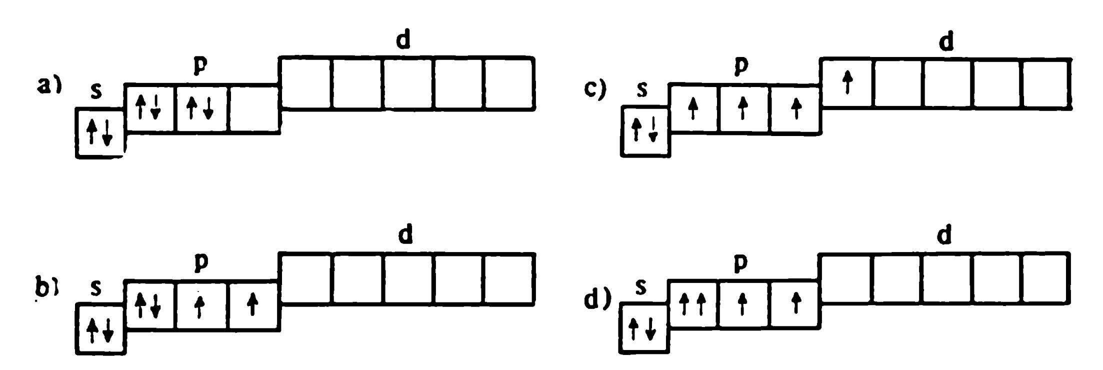
Parce que 1° les dimensions du nuage électronique ne sont déterminées que par la valeur du nombre quantique principal (n); 2° n étant le même, les électrons caractérisés par une valeur plus élevée de l subissent un blindage plus fort de la part des électrons internes; 3° la dégénérescence du sous-niveau augmente en même temps que l.

203. Comment varient les valeurs des premiers potentiels d'ionisation dans la série des éléments Li, Be, B, C, N, O, F, Ne: a) augmentent; b) diminuent; c) varient d'une façon irrégulière, mais ont tendance à croître?

204. Lequel de deux atomes — celui de béryllium ou celui de bore — a son premier potentiel d'ionisation plus élevé: a) Be; b) B?

Parce que 1° quand on passe de Be à B, la charge du noyau augmente; 2° les configurations électroniques à sous-niveau saturé présentent une meilleure stabilité; 3° de Be à B la taille de l'atome diminue.

205. Laquelle de ces configurations électroniques de l'état normal d'un atome est correcte?



Parce que 1° les cas ... sont contraires à la règle de Hund ; 2° les cas ... sont contraires au principe de Pauli ; 3° dans les cas ... l'énergie de l'atome n'est pas minimale.

2. Structure des noyaux atomiques. Radioactivité. Réactions nucléaires

Dans ce paragraphe, les symboles chimiques désignent non pas les atomes des éléments, mais leurs noyaux. On indique en bas la charge du noyau, numériquement égale au numéro de l'élément dans la classification périodique des éléments, et en haut le nombre de masse A qui est la somme $Z + N$, Z étant le nombre de protons (p) dans le noyau (ce nombre détermine la charge du noyau) et N le nombre de neutrons (n) dans le noyau. Les noyaux de tous les atomes d'un élément donné ont la même charge (comportent le même nombre de protons), alors que celui de neutrons peut être différent.

Les atomes qui possèdent une même charge nucléaire, mais des nombres de masse différents, sont dits *isotopes* (tels $^{35}_{17}$Cl et $^{37}_{17}$Ca).

Les atomes à même nombre de masse, mais à nombres différents de protons dans le noyau, sont *isobares* ($^{40}_{19}$K et $^{40}_{20}$Ca).

Exemple 1. Le symbole d'un des isotopes d'un élément est $^{238}_{92}$M. Indiquer: a) le nom de l'élément; b) le nombre de neutrons et de protons dans le noyau; c) le nombre d'électrons contenus dans la couche électronique de l'atome.

Réponse. La charge du noyau atomique est numériquement égale au numéro de l'élément dans la classification périodique. L'élément n° 92 est l'uranium, son symbole est U.

Le nombre de neutrons dans le noyau considéré $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

Le nombre d'électrons d'un atome est égal à sa charge nucléaire. Dans notre cas, il vaut 92.

On appelle *radioactivité* la transformation spontanée d'un isotope instable d'un élément chimique donné en isotope d'un autre élément, accompagnée d'émission de particules élémentaires ou de noyaux.

La *période de désintégration* ou *période radioactive* ($T_{1/2}$) est le temps durant lequel la quantité initiale d'un isotope radioactif se désintègre à moitié. Au cours de la première période, on voit se désintégrer la moitié du nombre initial (N_0) des noyaux de l'isotope en laissant $^1/_2 N_0 = 2^{-1} N_0$ noyaux. Au bout de la deuxième période, après la désintégration de la moitié de $2^{-1} N_0$ noyaux, il en reste $^1/_2 \cdot 2^{-1} N_0 = 2^{-2} N_0$ et ainsi de suite. A la fin de la n-ième période de désintégration, il ne reste que $2^{-n} N_0$ noyaux de l'isotope de départ. Une expression analogue est valable pour la masse (m) de l'isotope non désintégré: $m = 2^{-n} m_0$ où m_0 est la masse initiale de l'isotope.

Exemple 2. La période de désintégration d'un certain isotope radioactif est égale à 3 h. Quelle masse de cet isotope demeurera-t-elle intacte au bout de 18 h, si la masse initiale est 200 g?

Réponse. **Au cours de sa conservation, l'isotope a subi 18/3 = 6 périodes de désintégration. La masse de l'isotope restant intact au bout de 18 h est donc donnée par**

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-6} \cdot 200 = 200/64 = 3{,}125 \text{ g}$$

Les principaux types de la désintégration radioactive sont désintégration α, désintégration β^- et β^+, capture électronique et fission spontanée. Ces désintégrations radioactives s'accompagnent souvent de l'émission de rayons γ: rayonnement électromagnétique dur (de courte longueur d'onde).

Désintégration α. La particule α est le noyau de l'atome d'hélium $^4_2$He. En émettant une particule α, le noyau perd 2 protons et 2 neutrons, la charge nucléaire diminuant de 2 et le nombre de masse de 4. Le noyau issu de cette transformation appartient à un élément rétrogradé de deux cases par rapport à l'élément initial dans la classification périodique: $^A_Z\text{M} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{A-4}_{Z-2}\text{M}'$.

Désintégration β^-. La particule β^- est l'éclectron. Une désintégration β^- est précédée du processus nucléaire $^1_0\text{n} \rightarrow {}^{\ 0}_{-1}e^- + {}^1_1p$ qui se déroule dans le noyau. Ainsi, l'émission d'un électron fait croître de 1 unité la charge nucléaire, le nombre de masse demeurant inchangé. Le noyau descendant (isobare par rapport au noyau initial) est celui de l'élément occupant, dans la classification périodique, la case qui suit immédiatement celle de l'élément de départ: $^A_Z\text{M} \rightarrow$ $\rightarrow {}^{\ 0}_{-1}e^- + {}^{\ \ A}_{Z-1}\text{M}'$.

Désintégration β^+. La particule β^+ — le positon (e^+) — a la masse de l'électron et la charge égale à celle de l'électron, mais de signe contraire. La désintégration β^+ est précédée du processus nucléaire $^1_1p \rightarrow {}^1_0n + {}^0_1e^+$. Dans ce cas, le nombre de protons du noyau se voit diminuer d'une unité, le nombre de masse restant le même. Le noyau formé — isobare par rapport au noyau initial — appartient à l'élément qui occupe la case précédant celle de l'élément de départ dans la classification périodique: $^A_Z\text{M} \rightarrow {}^0_1e^+ + {}^{\ \ A}_{Z-1}\text{M}'$.

Capture électronique. Quand le noyau capte un électron de la cou-

che K (la plus proche du noyau), le nombre des protons nucléaires diminue suite au processus ${}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow {}^{1}_{0}n$. La charge nucléaire s'en trouve réduite d'une unité, alors que le nombre de masse ne change pas. On est alors en présence d'un noyau appartenant à l'élément qui occupe, dans la classification périodique, la case qui précède celle de l'élément initial: ${}^{A}_{Z}M + {}^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}M' + h\nu$.

Quand un électron périphérique occupe la place vacante dans la couche K, cela libère une certaine énergie sous forme d'un quantum de rayonnement X.

Exemple 3. Compléter les équations des réactions de désintégration radioactive:

a) ${}^{232}_{90}Th \xrightarrow{\alpha}$ b) ${}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-}$

c) ${}^{55}_{27}Co \xrightarrow{\beta^+}$ d) ${}^{40}_{19}K \xrightarrow{\text{capture K}}$

Réponse.

a) ${}^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{228}_{88}Ra$ b) ${}^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{0}_{-1}e^{-} + {}^{239}_{94}Pu$

c) ${}^{55}_{27}Co \rightarrow {}^{0}_{1}e^{+} + {}^{55}_{26}Fe$ d) ${}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + h\nu$

Les équations des réactions nucléaires (y compris les réactions de désintégration radioactive) doivent satisfaire à la règle d'égalité des sommes des indices: a) la somme des nombres de masse des particules entrant en réaction est égale à celle des nombres de masse des particules issues de la réaction, dans ce cas on ne tient pas compte des masses des électrons, des positons et des photons; b) les sommes des charges des particules entrant en réaction et des particules issues de la réaction sont égales entre elles.

Exemple 4. Compléter les équations des réactions nucléaires:

a) ${}^{53}_{24}Cr + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{1}_{0}n + \ldots$

b) ${}^{19}_{9}F + {}^{1}_{1}p \rightarrow \ldots + \gamma$

Réponse.

a) On donne à l'équation de la réaction la forme:

$${}^{53}_{24}Cr + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{A}_{Z}M$$

Pour les indices placés en haut: $53 + 2 = 1 + A$, d'où $A = 54$. Pour les indices placés en bas: $24 + 1 = 0 + Z$, d'où $Z = 25$.

Le noyau issu de la réaction ${}^{54}_{25}M$ est un isotope du manganèse. L'équation complète de cette réaction s'écrit:

$${}^{53}_{24}Cr + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{54}_{25}Mn$$

Pour écrire une équation de réaction nucléaire sous une forme abrégée, on applique le schéma suivant: noyau initial [particule bombardante, particule éjectée] noyau formé:

$${}^{53}_{24}Cr[D, n]{}^{54}_{25}Mn$$

b) ${}^{19}_{9}F + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{A}_{Z}M + {}^{0}_{0}\gamma$

Pour les indices supérieurs: $19 + 1 = A + 0$; $A = 20$. Pour les indices inférieurs: $9 + 1 = Z + 0$; $Z = 10$. Le noyau formé $^{20}_{10}M$ est un isotope du néon.

Les écritures complète et abrégée de l'équation de la réaction nucléaire sont les suivantes:

$$^{19}_{9}F + ^{1}_{1}p \rightarrow ^{20}_{10}Ne + \gamma \text{ et } ^{19}_{9}F(p, \gamma)^{20}_{10}Ne$$

Problèmes

206. Un des isotopes d'un élément donné a pour symbole $^{52}_{24}M$. Indiquer: a) le nom de l'élément; b) le nombre de protons et de neutrons dans le noyau; c) le nombre d'électrons dans la couche électronique de l'atome.

207. Le noyau de l'atome d'un certain élément renferme 16 neutrons et la couche électronique de cet atome 15 électrons. Donner le nom de l'élément dont l'atome décrit est un isotope. Ecrire son symbole en indiquant la charge nucléaire et le nombre de masse.

208. Le nombre de masse de l'atome d'un élément est égal à 181, la couche électronique de l'atome renferme 73 électrons. Indiquer le nombre des protons et des neutrons dans le noyau de l'atome et le nom de l'élément.

209. Dans ses combinaisons naturelles, le chlore a la forme de deux isotopes: ^{35}Cl (75,5 % massiques) et ^{37}Cl (24,5 % massiques). Calculer la masse atomique moyenne du chlore naturel.

210. Le magnésium naturel est constitué par les isotopes ^{24}Mg, ^{25}Mg et ^{26}Mg. Calculer la masse atomique moyenne du magnésium naturel, étant donné que les teneurs en chacun des isotopes sont respectivement égales à 78,6, 10,1 et 11,3 (en atomes pour cent).

211. Le gallium naturel est constitué de deux isotopes: ^{71}Ga et ^{69}Ga. Dans quel rapport quantitatif sont entre eux les nombres d'atomes de ces isotopes, étant donné que la masse atomique moyenne du gallium vaut 69,72?

212. Trouver la masse de l'isotope ^{81}Sr ($T_{1/2} = 8{,}5$ h) après 25,5 h de stockage, si sa masse initiale a été de 200 mg.

213. Calculer le pourcentage des atomes de l'isotope ^{128}I ($T_{1/2} =$ $= 25$ mn) qui sont restés intacts après son stockage durant 2,5 h.

214. La période de désintégration de l'isotope radioactif β^- ^{24}Na est égale à 14,8 h. Ecrire l'équation de la réaction de désintégration et calculer combien de grammes de produit fourniront en 29,6 h 24 g de ^{24}Na.

215. Compléter les équations des réactions de désintégration radioactive: a) $^{838}_{92}U \xrightarrow{\alpha}$; b) $^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha}$; c) $^{239}_{94}Pu \xrightarrow{\alpha}$; d) $^{86}_{37}Rb \xrightarrow{\beta^-}$; e) $^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-}$; f) $^{57}_{25}Mn \xrightarrow{\beta^-}$; g) $^{18}_{9}F \xrightarrow{\beta^+}$; h) $^{11}_{6}C \xrightarrow{\beta^+}$; i) $^{45}_{22}Ti \xrightarrow{\beta^+}$. Dans quels cas l'atome issu de la réaction est-il isobare par rapport à l'atome de départ?

216. Quel type de la désintégration radioactive observe-t-on lors des transformations suivantes: a) $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn$; b) $^{239}_{93}Np \rightarrow$ $\rightarrow ^{239}_{94}Pu$; c) $^{152}_{62}Sm \rightarrow ^{148}_{60}Nd$; d) $^{111}_{46}Pd \rightarrow ^{111}_{47}Ag$?

217. Ecrire les équations des réactions nucléaires: a) $^{61}_{28}Ni +$ $+ ^{1}_{1}H \rightarrow ? \rightarrow ? + ^{1}_{0}n$; b) $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ? + ^{4}_{2}He$; c) $^{27}_{13}Al + ^{1}_{1}H \rightarrow ? +$ $+ ^{4}_{2}He$; d) $? + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{83}_{35}Br \rightarrow ? + ^{1}_{0}n$.

218. Ecrire les équations complètes des réactions nucléaires: a) $^{70}_{30}Zn\ [p, n]\ ?$; b) $^{51}_{23}V\ [\alpha, n]\ ?$; c) $^{56}_{26}Fe\ [D, ?]\ ^{57}_{27}Co$; d) $?\ [\alpha, D]\ ^{34}_{17}Cl$; e) $^{55}_{25}Mn\ [?, \alpha]\ ^{52}_{23}V$.

219. Comment varient le nombre de masse et la charge de l'atome d'un isotope: a) quand il y a successivement émission d'une particule α et de deux particules β^-; b) quand le noyau absorbe deux protons et émet deux neutrons; c) lorsqu'une particule α est absorbée et que deux deutons sont éjectés?

220. Combien de particules α et β^- a dû perdre le noyau ^{226}Ra pour fournir un élément de nombre de masse 206, appartenant au groupe IV de la classification périodique? Nommer cet élément.

221. Le noyau de l'atome de l'isotope $^{238}_{92}U$ s'est transformé par désintégration radioactive en noyau $^{226}_{88}Ra$. Combien de particules α et β^- a émis au cours de cette transformation le noyau initial?

Questions pour l'autocontrôle

222. L'isotope ^{40}K se transforme en isotope ^{40}Ca. De quel type de la désintégration radioactive s'agit-il dans ce cas: a) désintégration α; b) désintégration β^-; c) désintégration β^+; d) capture électronique; e) fission spontanée?

223. Quel type de la désintégration radioactive conduira-t-il à la formation d'un noyau isobare par rapport au noyau initial: a) désintégration α; b) désintégration β^-; c) désintégration β^+: d) capture électronique; e) aucun de ces processus?

224. Comment changeront le nombre de masse et la charge atomique après l'émission d'une particule α et de deux particules β^-: a) la charge diminuera de 2 et le nombre de masse de 4 unités; b) la charge augmentera de 2 et le nombre de masse diminuera de 4 unités; c) la charge ne changera pas et le nombre de masse diminuera de 4: d) la charge et le nombre de masse demeureront inchangés?

225. Un photon de rayonnement γ dur dégage un proton du noyau $^{24}_{12}Mg$. Le noyau qui se forme alors est: a) noyau isotope de $^{24}_{12}Mg$; b) noyau isobare de $^{24}_{12}Mg$; c) noyau isotope de $^{23}_{11}Na$; d) noyau isobare de $^{23}_{11}Na$.

226. A quelle famille radioactive appartient l'isotope ^{207}Pb: a) ^{232}Th; b) ^{237}Np; c) ^{227}Ac; d) ^{238}U?

227. Peut-on trouver à l'état naturel l'isotope ^{222}Rn ($T_{1/2} =$ $= 3,2$ jours): a) oui; b) non?

Parce que 1° la période de désintégration de cet isotope est très petite devant l'âge de la Terre ; 2) cet isotope fait partie d'une famille radioactive ; 3) le radon possède des isotopes à période plus longue.

CHAPITRE IV

LIAISON CHIMIQUE

1. Types de la liaison chimique. Différents cas de la formation de la liaison covalente

Décrire la liaison chimique dans une molécule équivaut, au fond, à décrire la répartition de la densité électronique à l'intérieur de la molécule. Suivant la nature de cette répartition, les liaisons chimiques sont traditionnellement subdivisées en covalentes, ioniques et métalliques [1].

La *liaison covalente* est la liaison chimique entre deux atomes assurée par une paire d'électrons commune à ces deux atomes (H_2, Cl_2, etc.).

La *liaison ionique* résulte de l'interaction électrostatique de deux ions porteurs de charges contraires et de couches électroniques distinctes (Cs^+F^-, Na^+Cl^-, etc.)

Une liaison purement ionique n'est qu'un cas limite. Dans la majorité écrasante des molécules, les liaisons chimiques ont une nature intermédiaire entre les liaisons purement covalentes et les liaisons purement ioniques. Ce sont les liaisons covalentes polaires, réalisées par une paire d'électrons commune à deux atomes et déplacée vers le noyau d'un des atomes concernés. Si ce déplacement n'est pas important, la liaison présentera une nature covalente prononcée. Plus ce déplacement est accusé, plus la liaison se rapproche du type purement ionique.

Pour évaluer l'aptitude de l'atome d'un élément donné à attirer les électrons de liaison, on se sert de la valeur de l'*électronégativité relative* (χ). Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons mis en commun. En d'autres termes, lors de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes d'éléments différents le nuage électronique commun se déplace vers l'atome le plus électronégatif et ce déplacement est d'autant plus important que la différence des électronégativités ($\Delta\chi$) des atomes en interaction est plus élevée. Voilà pourquoi le caractère ionique de la liaison s'accentue parallèlement à l'accroissement de $\Delta\chi$. Les valeurs des électronégativités

[1] La liaison métallique se réalise dans les métaux. On la considérera donc de plus près en parlant des métaux.

des atomes de quelques éléments (par rapport à l'électronégativité du fluor que l'on pose égale à 4,0) figurent dans le *Tableau 1*.

Tableau 1

Electronégativité relative de quelques atomes

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Exemple 1. Calculer la différence d'électronégativités relatives atomiques pour les liaisons H—O et O—M dans les combinaisons $M(OH)_2$, où M est Mg, Ca ou Sr, et déterminer: a) laquelle des liaisons, H—O ou O—M, se caractérise, dans chaque molécule, par son caractère ionique le plus accusé; b) quelle est la nature de la dissociation de ces molécules en solution dans l'eau?

Réponse. En se référant au *Tableau 1*, on calcule la différence d'électronégativité pour les liaisons O—M; $\Delta\chi_{Mg-O} = 3,5 - 1,2 = 2,3$; $\Delta\chi_{Ca-O} = 3,5 - 1,04 = 2,46$; $\Delta\chi_{Sr-O} = 3,5 - 0,99 = 2,51$.

Pour la liaison O—H, la différence d'électronégativités est égale à 1,4.

Ainsi : a) dans toutes les molécules considérées la liaison M—O est plus polaire que la liaison H—O (son caractère ionique est plus accusé); b) la dissociation en ions en solution aqueuse se produira à l'emplacement de la liaison à caractère le plus ionique selon le schéma: $M(OH)_2 = M^{2+} + 2OH^-$; tous les composés en question se dissocieront donc comme des bases.

Il existe deux approches de la description quantomécanique de la liaison covalente et de la structure des molécules: la méthode des liaisons de valence et la méthode des orbitales moléculaires.

La *méthode des liaisons de valence* repose sur les principes suivants:

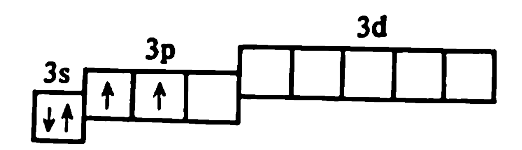
1° Une liaison chimique covalente est formée par deux électrons à spins antiparallèles qui appartiennent aux deux atomes intervenant dans la liaison.

Cette paire électronique commune peut résulter soit de l'appariement de deux électrons non couplés provenant d'atomes différents (c'est le mécanisme habituel), soit de la combinaison d'une paire électronique d'un des atomes — donneur — et d'une orbitale vacante de l'autre atome — accepteur (c'est le mécanisme donneur-accepteur).

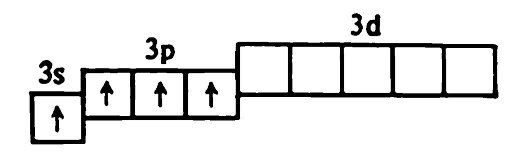
2° Une liaison covalente est d'autant plus solide que le recouvrement entre les nuages électroniques en interaction est plus important. La liaison covalente se forme donc dans la direction où ce recouvrement est maximal.

Exemple 2. Expliquer le mécanisme de formation de la molécule SiF_4 et de l'ion SiF_6^{2-}. Est-ce que l'ion CF_6^{2-} peut exister?

Réponse. La configuration électronique de l'atome de silicium est $1s^22s^22p^63s^23p^2$. La structure électronique de ses orbitales de valence dans l'état fondamental peut être représentée par le schéma graphique suivant :



En s'excitant, l'atome de silicium passe dans l'état $1s^22s^22p^63s^13p^3$ et la structure électronique de ses orbitales de valence devient



Quatre électrons non appariés de l'atome excité peuvent participer à la formation de quatre liaisons covalentes selon le mécanisme habituel avec les atomes de fluor ($1s^22s^22p^5$) qui possèdent chacun un électron non apparié, pour aboutir à la molécule SiF_4.

Pour que l'ion SiF_6^{2-} puisse se former, la molécule SiF_4 doit fixer deux ions F^- ($1s^22s^22p^6$) dont tous les électrons de valence sont appariés. La liaison se réalise selon le mécanisme donneur-accepteur par l'intervention de la paire d'électrons de chacun des ions fluorure et de deux orbitales $3d$ vacantes de l'atome de silicium.

Le carbone ($1s^22s^22p^2$) peut former, ainsi que le silicium, le composé CF_4, mais alors toutes ses valences se trouvent complètement saturées (il n'y a plus d'électrons non appariés, de paires d'électrons non partagées ou d'orbitales vacantes sur le niveau de valence). L'ion CF_6^{2-} ne peut se former.

Exemple 3. Comment varie la résistance de la liaison H—M dans la série H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te?

Réponse. Dans cette série, on voit augmenter la taille des nuages électroniques de valence des éléments (O, S, Se, Te), ce qui fait que leur recouvrement avec le nuage électronique de l'atome d'hydrogène diminue et que la région de recouvrement s'éloigne toujours plus du noyau atomique de l'élément correspondant. Cela provoque un relâchement de l'attraction que la région du recouvrement des nuages électroniques exerce sur les noyaux des atomes en interaction : la liaison s'affaiblit. Le même effet résulte du blindage toujours croissant des noyaux des éléments concernés le long de la série O-S-Se-Te, suite à l'accroissement du nombre de couches électroniques intermédiaires. La solidité de la liaison H—M diminue donc quand on passe de l'oxygène au tellure.

La *méthode des orbitales moléculaires* part de l'hypothèse que l'état des électrons dans une molécule peut être décrit en tant qu'un ensemble d'orbitales électroniques moléculaires (nuages électroni-

ques moléculaires), chaque orbitale moléculaire étant caractérisée par un jeu déterminé de nombres quantiques moléculaires. Le *principe de Pauli*, valable pour tout système à électrons multiples, fait que chaque orbitale moléculaire ne peut comporter plus de deux électrons et que leurs spins doivent être antiparallèles. La *règle de Hund* se vérifie également dans le cas de la molécule : à son énergie minimale correspond la répartition des électrons sur les orbitales énergétiquement équivalentes, pour laquelle la valeur absolue du spin résultant de la molécule est maximale. Si les orbitales moléculaires possèdent des électrons non appariés, la molécule est paramagnétique. Lorsque tous les électrons sont couplés, elle est diamagnétique.

Parfois, un nuage électronique moléculaire peut se concentrer autour d'un des noyaux atomiques de la molécule : un tel électron atomique n'appartient, pratiquement, qu'à un seul atome, sans participer à la formation de la liaison. Les orbitales moléculaires de ce type sont dites *non liantes*, leur énergie correspond à celle des orbitales atomiques des atomes isolés.

Lorsque la plus grande partie d'un nuage électronique appartient à deux ou plusieurs noyaux, on voit se former des liaisons ayant respectivement deux ou plusieurs centres. Dans ces cas-là, il est possible de représenter la fonction d'onde moléculaire en tant qu'une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques des électrons concernés (c'est la méthode de la *combinaison linéaire des orbitales atomiques*, dite L.C.A.O. selon l'expression anglo-saxonne *linear combination of atomic orbitals*).

En se combinant, deux orbitales atomiques (OA 1*s* de deux atomes d'hydrogène par exemple) forment deux orbitales moléculaires dont l'énergie diffère de celle des OA initiales : l'une de ces OM possède une énergie électronique plus basse (OM *liante*), l'autre une énergie électronique plus élevée (OM *antiliante*) que l'énergie des électrons des orbitales atomiques de départ.

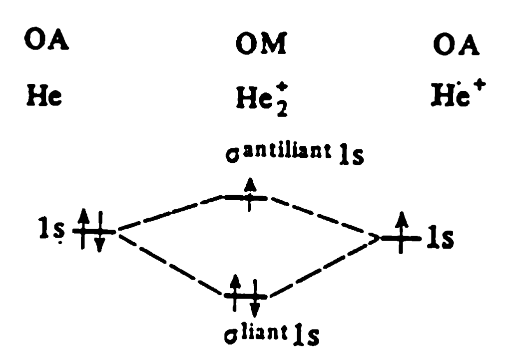
Dans le cas général, *n* OA initiales fournissent *n* OM. Une liaison chimique surgit entre les atomes, lorsque le nombre d'électrons occupant les OM liantes est plus élevé que le nombre d'électrons peuplant les OM antiliantes. On appelle *multiplicité* (*ordre*) de la liaison la demi-somme du nombre des électrons liants et du nombre des électrons antiliants. Une liaison simple répond à deux électrons liants en l'absence d'électrons antiliants.

Plus une liaison est multiple, plus elle est courte et l'énergie de rupture de liaison est d'autant plus élevée.

Exemple 4. Expliquer, en se référant à la méthode des orbitales moléculaires, pourquoi l'ion moléculaire He_2^+ peut exister, alors que la molécule He_2 est inexistante.

Réponse. L'ion moléculaire He_2^+ possède trois électrons. Le schéma énergétique de la formation de cet ion, compte tenu du principe de Pauli, est le sui-

vant:



Deux électrons occupent l'orbitale liante et un seul l'orbitale antiliante. La multiplicité de la liaison dans cet ion vaut donc 0,5: il doit être énergétiquement stable.

Par contre, la molécule He_2 serait énergétiquement instable, car sur quatre électrons qui doivent peupler ses OM deux occuperaient l'OM liante et deux autres l'OM antiliante. La formation de la molécule He_2 ne conduirait à aucun dégagement d'énergie. Dans ce cas la multiplicité de la liaison est nulle: la molécule ne se forme pas.

La formation des OM par intervention des orbitales $2p$ de deux atomes identiques est schématisée sur la figure 1. On constate que

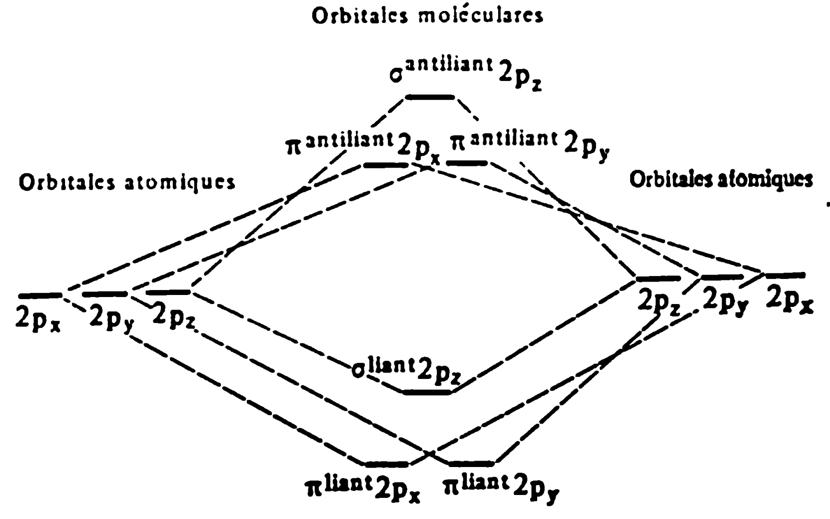


Fig. 1. Schéma énergétique de la formation des OM lors de l'interaction des orbitales $2p$ de deux atomes identiques

six orbitales p donnent six OM: trois OM liantes et trois OM antiliantes, dont une liante et une antiliante sont du type σ: elles résultent de l'interaction des orbitales p dont les nuages électroniques sont orientés le long de l'axe de la liaison (les OM issues des OA s se rattachent au même type). Deux OM liantes et deux OM antiliantes sont le résultat de l'interaction des orbitales p dont les nuages électroniques sont perpendiculaires à l'axe de la liaison: ce sont des orbitales π.

Exemple 5. Laquelle de deux molécules, B_2 ou C_2, est caractérisée par la plus haute énergie de dissociation en atomes? Comparer les propriétés magnétiques de ces molécules.

Réponse. On établit les schémas énergétiques illustrant la formation des molécules B_2 et C_2 (fig. 2). On peut se rendre compte que si dans la molécule

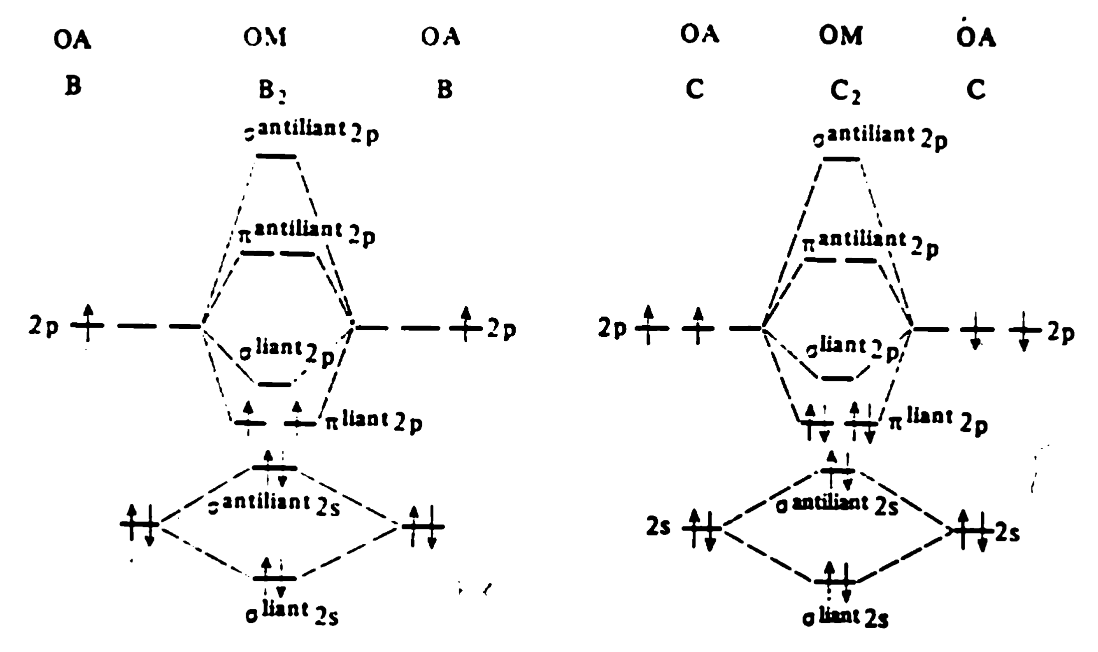


Fig. 2. Schéma énergétique de la formation des molécules B_2 et C_2

B_2 la différence entre le nombre d'électrons liants et celui d'électrons antiliants est égale à 2, dans la molécule C_2 cette différence atteint 4 : les multiplicités des liaisons valent respectivement 1 et 2. Par conséquent, la molécule C_2,

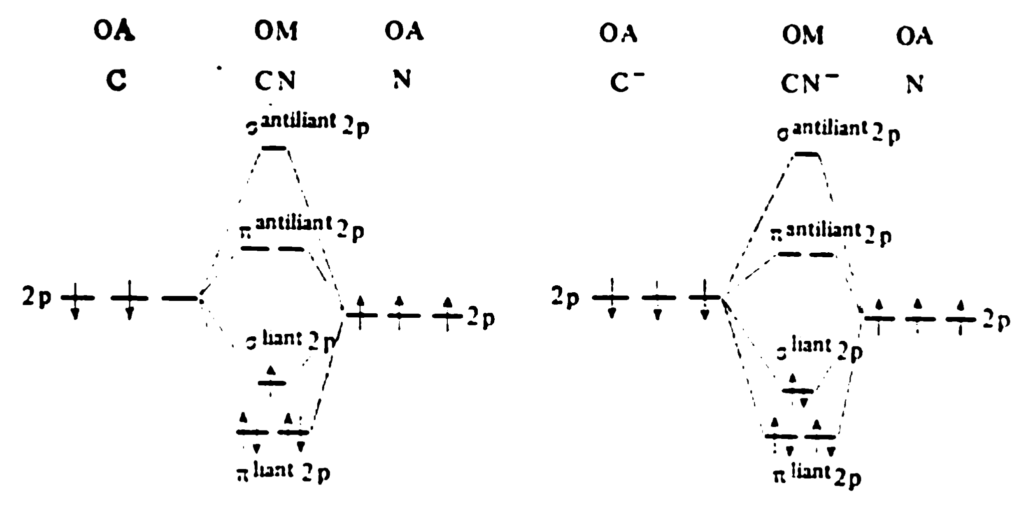


Fig. 3. Schémas énergétiques de la formation de la molécule CN et de l'ion moléculaire CN^-

où la liaison interatomique se caractérise par une multiplicité plus élevée, devrait être plus stable. Cette conclusion retrouve les valeurs expérimentales des énergies de dissociation en atomes pour les molécules B_2 (276 kJ/mol) et C_2 (605 kJ/mol).

Dans la molécule B_2, deux électrons occupent, en conformité avec la règle de Hund, deux orbitales $2p$ du type π liant. La présence de deux électrons non appariés confère à cette molécule un caractère paramagnétique. Tous les électrons de la molécule C_2 étant appariés, cette dernière est diamagnétique.

Dans les molécules diatomiques hétéronucléaires (comportant deux éléments différents), les OM liantes sont voisines, par leur énergie, des orbitales de l'atome plus électronégatif, alors que l'énergie des OM antiliantes les rapproche des OA de l'atome moins électronégatif.

Exemple 6. Comment sont répartis sur les OM les électrons de la molécule CN et de l'ion moléculaire CN^- qui se forme suivant le schéma $C^- + N \rightarrow CN^-$? Dans laquelle de ces particules la liaison est-elle la plus courte?

Réponse. Après avoir établi les schémas énergétiques de formation des particules considérées (fig. 3), on constate que les multiplicités de liaison dans CN et CN^- valent respectivement 2,5 et 3. C'est l'ion CN^- qui possède la liaison la plus courte, car la multiplicité de la liaison interatomique y est la plus élevée.

Problèmes

228. L'énergie d'ionisation des atomes de fluor et de chlore est égale respectivement à 17,4 et 13,0 eV, leur énergie d'affinité électronique valant 3,45 et 3,61 eV. Lequel de ces éléments formera-t-il plus aisément des composés ioniques? Quel sera le signe de la charge des ions halogène dans ces composés?

229. Indiquer le type de la liaison chimique dans les molécules H_2, Cl_2, HCl. Donner le schéma du recouvrement des nuages électroniques.

230. En utilisant le tableau des électronégativités relatives, calculer leur différence pour les liaisons K—Cl, Ca—Cl, Fe—Cl, Ge—Cl. Laquelle de ces liaisons est caractérisée par le plus grand degré d'ionisation?

231. Quel caractère ont les liaisons dans les molécules NCl_3, CS_2, ICl_5, NF_3, OF_2, ClF, CO_2? Indiquer pour chaque molécule le sens du déplacement de la paire électronique commune.

232. Etablir le schéma valentiel de la molécule de chloroforme $CHCl_3$ et indiquer: a) la liaison la plus polaire; b) le sens du déplacement du nuage électronique de cette liaison.

233. Calculer la différence des électronégativités relatives des atomes pour les liaisons H—O et O—X (X étant Cl, Br, I) dans les composés HOX et déterminer: a) laquelle des liaisons est la plus ionisée dans chaque molécule; b) comment ces molécules se dissocient en solution dans l'eau.

234. Calculer la différence des électronégativités relatives des atomes pour les liaisons H—O et O—As. Laquelle est la plus polaire? Dans quelle catégorie des hydroxydes faut-il ranger $As(OH)_3$?

235. Comment varie la solidité de la liaison dans la série HF-HCl-HBr-HI? Quelle est la raison de ces variations?

236. Décrire, à l'aide de la méthode des liaisons de valence, la structure électronique de la molécule BF_3 et de l'ion BF_4^-.

237. Comparer les procédés de formation des liaisons covalentes dans les molécules CH_4, NH_3 et dans l'ion NH_4^+. Les ions CH_5^+ et NH_5^{2+} peuvent-ils exister?

238. Quel atome ou ion sert-il de donneur de paire électronique lors de la formation de l'ion BH_4^-?

239. En se référant à la méthode des liaisons de valence, expliquer l'aptitude des oxydes NO et NO_2 à former des molécules dimères.

240. Comment la méthode des liaisons de valence explique-t-elle la possibilité de la formation de la molécule C_2N_2?

241. Donner la description de la structure électronique des molécules CO et CN en se servant des méthodes des liaisons de valence et des orbitales moléculaires. Dans laquelle des molécules la multiplicité de liaison est-elle la plus élevée?

242. En appliquant la méthode des orbitales moléculaires, démontrer que les molécules B_2, F_2, BF peuvent se former. Laquelle de ces molécules est la plus stable?

243. Pourquoi les molécules stables Be_2 et Ne_2 ne peuvent-elles pas exister?

244. Comment varieront la longueur de liaison, l'énergie de dissociation et les propriétés magnétiques le long de la série O_2^{2-}-O_2^--O_2-O_2^+? Donner une réponse argumentée.

245. Laquelle des particules, NO^+, NO ou NO^-, se caractérise par la moindre longueur de liaison?

246. Expliquer, en recourant aux méthodes des liaisons de valence et des orbitales moléculaires, la variation de l'énergie de dissociation (en kJ/mol) dans la série F_2(155)-O_2(493)-N_2(945).

247. L'énergie de dissociation des molécules N_2 et CO vaut respectivement 945 et 1071 kJ/mol. Comment les méthodes des liaisons de valence et des orbitales moléculaires expliquent-elles ces valeurs voisines?

Questions pour l'autocontrôle

248. A quoi est égale la covalence du carbone dans la molécule CO: a) à deux; b) à trois; c) à quatre?

Parce que 1° l'atome non excité de carbone possède deux électrons non appariés; 2° l'atome de carbone peut servir d'accepteur d'une paire électronique; 3° dans l'atome de carbone il y a quatre électrons de valence.

249. La réaction entre HF et SiF_4, est-elle possible: a) oui; b) non?

Parce que 1° la molécule HF est polaire, alors que la molécule SiF_4 ne l'est pas; 2° les deux molécules n'ont pas d'électrons non appariés; 3° le silicium possède plus de quatre orbitales de valence

dont quelques-unes ne portent pas d'électrons de valence; 4° le nombre des électrons de valence du silicium est égal à quatre; 5° la molécule HF peut se comporter comme donneur d'une paire d'électrons.

250. Quelles propriétés magnétiques possède la molécule O_2: a) elle est diamagnétique; b) elle est paramagnétique?

Parce que 1° la molécule O_2 renferme un nombre pair d'électrons; 2° le spin total de la molécule O_2 n'est pas nul.

251. Quelle multiplicité a la liaison dans la molécule NO: a) deux; b) deux et demi; c) trois?

Parce que 1° le nombre des électrons liants peuplant les orbitales π est égal à quatre; 2° le nombre des électrons liants est supérieur de cinq à celui des électrons antiliants; 3° l'atome d'azote possède trois électrons non appariés.

252. Lesquelles des particules ci-dessous sont paramagnétiques: a) N_2; b) O_2; c) NO; d) CO; e) CN?

253. Lesquelles des particules énumérées ci-après ne peuvent exister dans l'état stable selon la théorie des orbitales moléculaires: a) H_2^+; b) H_2; c) H_2^-; d) He_2; e) HHe?

2. Polarité des molécules. Structure géométrique des molécules

Lors de la formation d'une liaison covalente polaire le déplacement du nuage électronique commun fait que la densité de la charge électrique négative est plus élevée au voisinage de l'atome plus électronégatif et moins élevée à proximité de l'atome moins électronégatif. Par conséquent, le premier atome se trouve porteur d'une charge négative excédentaire, alors que le second porte une charge positive excédentaire ayant la même valeur absolue. Un tel système, constitué de deux charges égales en valeur absolue et contraires en signe, séparées l'une de l'autre par une certaine distance, est dit *dipôle électrique*.

L'intensité du champ créé par le dipôle est proportionnelle au moment dipolaire de la molécule qui est le produit de la valeur absolue de la charge de l'électron q ($1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C) par la distance l entre les centres des charges positive et négative dans le dipôle: $\mu = ql$.

Le *moment dipolaire* d'une molécule est la mesure quantitative de sa polarité. Usuellement, les moments dipolaires des molécules sont mesurés en debyes (D). 1 D $= 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C·m.

Exemple 1. La longueur du dipôle de la molécule HCl est égale à $0{,}22 \times 10^{-8}$ cm. Calculer le moment dipolaire de la molécule.

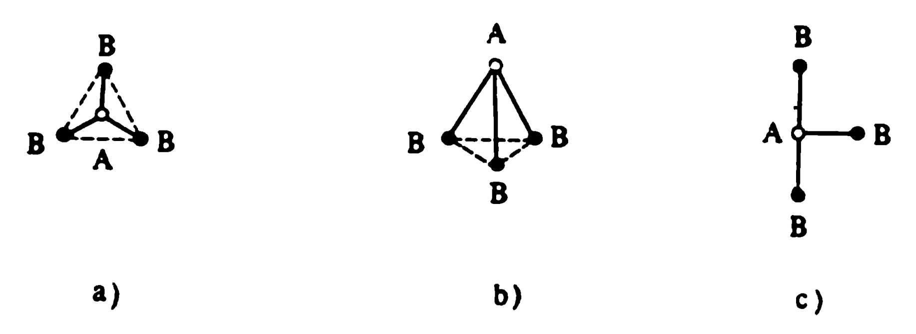
Réponse. $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C; $l = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ m; $\mu = ql = 1{,}60 \cdot 10^{-19} \times 2{,}2 \cdot 10^{-11} = 3{,}52 \cdot 10^{-30}$ C·m $= 3{,}52 \cdot 10^{-30}/(3{,}33 \cdot 10^{-30})$ D $= 1{,}06$ D.

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle orientée du bout positif du dipôle vers son extrémité négative. Le moment dipolaire d'une molécule à plusieurs atomes est donc à considérer comme la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons: il est fonction non seulement de la polarité de chaque liaison, mais aussi de la disposition réciproque de ces liaisons.

Ainsi, la molécule AB_2 peut avoir une structure linéaire (*a*) ou angulaire (*b*):



La molécule AB_3 peut avoir la forme d'un triangle équilatéral (*a*), d'une pyramide triangulaire (*b*) ou bien une forme en T (*c*):



Dans les molécules linéaires AB_2, triangulaires AB_3, tétraédriques et carrées AB_4, les moments dipolaires des liaisons A—B se compensent mutuellement: les moments dipolaires totaux de ces molécules sont nuls. Ces molécules sont non polaires, bien qu'elles comportent des liaisons polaires.

Dans les molécules angulaires AB_2, pyramidales et en *T* AB_3, cette compensation ne se produit pas: les moments dipolaires de ces molécules ne sont pas nuls.

Exemple 2. Le moment dipolaire de la molécule d'ammoniac vaut 1,48 D. Calculer la longueur du dipôle. Peut-on supposer que la molécule a la forme d'un triangle équilatéral?

Réponse. $\mu = 1{,}48\ \mathrm{D} = 1{,}48 \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{C \cdot m} = 4{,}93 \cdot 10^{-30}\ \mathrm{C \cdot m}$; $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C. On en tire:

$$l = \mu/q = 4{,}93 \cdot 10^{-30}/(1{,}60 \cdot 10^{-19}) = 3{,}08 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m} = 0{,}0308\ \mathrm{nm}$$

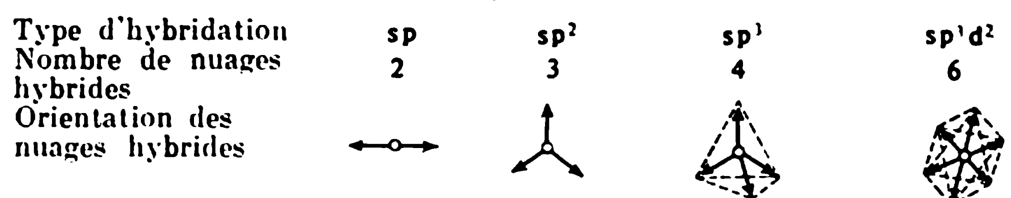
La molécule NH_3 ne peut avoir une forme en triangle équilatéral, car dans ce cas son moment dipolaire serait nul. En réalité, elle a la forme d'une pyramide triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome d'azote, les sommets de la base étant constitués par les atomes d'hydrogène.

Pour expliquer la structure géométrique des molécules ou, en d'autres termes, pour expliquer l'orientation des liaisons covalentes,

on utilise le concept d'hybridation des OA de l'atome central. Suivant cette hypothèse, la formation des liaisons chimiques peut être précédée par une modification des orbitales de valence de l'atome: les orbitales atomiques non équivalentes de départ, en se « mélangeant », formeraient des orbitales énergétiquement équivalentes. On observe alors une redistribution de la densité électronique qui consomme une certaine énergie et ne peut avoir lieu dans les atomes isolés. Mais suite à l'hybridation, le nuage électronique s'allonge en direction de l'atome participant à l'interaction, ce qui fait croître son recouvrement avec les nuages électroniques de cet atome. La liaison chimique qui en résulte s'en trouve renforcée et libère donc une énergie supplémentaire qui compense l'énergie consommée par l'hybridation.

Le nombre des OA hybrides est égal au nombre des OA initiales de l'atome qui interviennent dans l'hybridation. Lorsque l'hybridation fait intervenir une orbitale *s* et une orbitale *p* (hybridation *sp*), il se forme deux orbitales *sp* équivalentes. Une orbitale *s* et deux orbitales *p* (hybridation sp^2) fournissent trois orbitales sp^2 et ainsi de suite.

Les nuages hybrides répondant à chaque type donné de l'hybridation sont disposés dans l'atome de façon à présenter la moindre interaction entre électrons: le plus loin possible les uns des autres. Voilà pourquoi lors de l'hybridation *sp* les nuages électroniques sont orientés dans les sens opposés, lors de l'hybridation sp^2 dans les directions se trouvant dans un même plan et faisant entre elles des angles de 120° (elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral), lors de l'hybridation sp^3 les nuages sont orientés vers les sommets d'un tétraèdre (formant entre leurs directions un angle de 109°28′) et lors de l'hybridation sp^3d^2 vers les sommets d'un octaèdre (directions mutuellement perpendiculaires). La disposition réciproque des axes des nuages électroniques hybrides pour quelques types de l'hybridation est montrée ci-après (chaque flèche indique la direction de l'axe d'un nuage):



Type d'hybridation	sp	sp^2	sp^3	sp^3d^2
Nombre de nuages hybrides	2	3	4	6
Orientation des nuages hybrides				

La structure spatiale d'une molécule est déterminée par le type d'hybridation des orbitales de valence de l'atome central et par le nombre des paires électroniques non partagées que renferme sa couche électronique de valence.

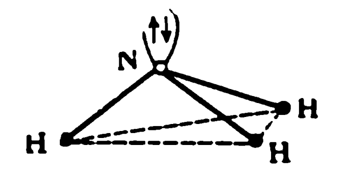
Exemple 3. Quel type d'hybridation des OA de l'azote est-il observé lors de la formation de l'ion NH_4^+ et de la molécule NH_3? Quelle est la structure spatiale de ces particules?

Réponse. Dans l'ion ammonium, ainsi que dans la molécule d'ammoniac, la couche électronique de valence de l'atome d'azote renferme quatre paires d'électrons:

```
[    H   ]+        H
[  H:N:H ]        :N:H
[    H   ]         H
```

Dans les deux cas, les nuages électroniques de l'atome d'azote seront le plus écartés les uns des autres lors de l'hybridation sp^3, leurs axes étant orientés vers les sommets d'un tétraèdre. Dans ce cas, dans l'ion NH_4^+ tous les sommets du tétraèdre sont occupés par les atomes d'hydrogène: cet ion a donc une configuration tétraédrique avec l'atome d'azote au centre du tétraèdre.

Au cours de la formation de la molécule d'ammoniac les atomes d'hydrogène n'occupent que trois sommets du tétraèdre, le nuage électronique de la paire d'électrons non partagée de l'atome d'azote étant dirigé vers le quatrième sommet. On peut le représenter comme suit:



La figure qui en résulte est une pyramide triangulaire portant l'atome d'azote à son sommet et les atomes d'hydrogène aux sommets de la base.

Problèmes

254. Le moment dipolaire de la molécule HCN est égal à 2,9 D. Calculer la longueur du dipôle.

255. Le dipôle de la molécule d'hydrogène fluoré est long de $4\cdot10^{-11}$ m. Calculer le moment dipolaire de la molécule en D et en C·m.

256. Les moments dipolaires des molécules H_2O et H_2S valent respectivement 1,84 et 0,94 D. Trouver les longueurs des dipôles. Dans quelle molécule la liaison est-elle le plus polaire? Indiquer les directions des moments dipolaires des liaisons dans ces molécules.

257. Décrire la structure spatiale de la molécule non polaire $BeCl_2$. Quelles OA du béryllium interviennent-elles dans la formation des liaisons Be—Cl?

258. Le moment dipolaire de la molécule SO_2 vaut 1,61 D, celui de la molécule CO_2 est nul. Est-ce que les angles de valence OSO et OCO sont les mêmes? Donner une réponse argumentée.

259. La molécule CS_2 a un moment dipolaire nul. Par quel type d'hybridation des OA du carbone peut-on décrire la formation de cette molécule?

260. Les moments dipolaires des molécules BF_3 et NF_3 sont respectivement égaux à 0 et à 0,2 D. Quels types d'hybridation des OA du bore et de l'azote définissent-ils la formation de ces molécules?

261. Quels types d'hybridation des OA du carbone correspondent-ils à la formation des molécules CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2?

262. Indiquer le type d'hybridation des OA du silicium dans les molécules SiH_4 et SiF_4. Est-ce que ces molécules sont polaires?

263. Dans les molécules SO_2 et SO_3 l'atome de soufre est dans l'état d'hybridation *sp*^{2}. Est-ce que ces molécules sont polaires? Quelle est leur structure spatiale?

264. L'interaction entre SiF_4 et HF conduit à l'acide fort H_2SiF_6 se dissociant en ions H^+ et SiF_6^{2-}. Est-ce que la réaction entre CF_4 et HF peut se dérouler d'une façon analogue? Indiquer le type d'hybridation des OA du silicium dans l'ion SiF_6^{2-}.

Questions pour l'autocontrôle

265. La configuration géométrique des molécules BF_3 et NF_3 est-elle identique: a) oui; b) non?

Parce que 1° la covalence de l'atome central est la même dans les deux molécules; 2° l'une des molécules est polaire et l'autre non.

266. Dans quelle molécule, BF_3 ou NH_3, la valeur du moment dipolaire est-elle plus élevée: a) dans BF_3; b) dans NH_3; c) les moments dipolaires sont les mêmes?

Parce que 1° la différence des électronégativités atomiques est plus élevée dans la molécule BF_3 que dans la molécule NH_3; 2° la molécule BF_3 a une stucture plane et la molécule NH_3 une structure pyramidale; 3° l'atome d'azote porte une paire électronique non partagée et l'atome de bore possède une orbitale de valence libre (vacante).

267. Indiquer le type d'hybridation des OA du carbone dans la molécule de dioxyde de carbone: a) *sp*; b) *sp*^{2}; c) *sp*^{3}; d) il n'y a pas d'hybridation.

Parce que 1° tous les électrons de valence de l'atome de carbone interviennent dans la formation des liaisons; 2° l'atome de carbone a deux électrons non appariés sur les orbitales $2p$; 3° la structure de la molécule CO_2 est linéaire.

3. Liaison ionique. Polarisation des ions

La liaison ionique ne présente ni directivité ni saturabilité. Voilà pourquoi les composés ioniques tendent à s'associer. Tous les composés ioniques forment, à l'état solide, des réseaux cristallins ioniques où chaque ion est entouré de plusieurs ions de signe contraire. Toutes les liaisons d'un ion donné avec les ions voisins sont équivalentes: on peut donc considérer tout le cristal comme une molécule unique.

Les propriétés des composés ioniques dépendent pour beaucoup de la polarisation réciproque des ions qui les composent. La *polarisa-*

tion d'un ion consiste en déplacement relatif du noyau et des électrons de la couche électronique périphérique qui l'entourent sous l'effet du champ électrique de l'ion voisin : on voit alors des électrons de valence se déplacer en direction des cations. Cette déformation de la couche électronique conduit à une diminution du degré d'ionisation de la liaison et à sa transformation en une liaison covalente polaire.

La *polarisabilité des ions* (leur aptitude à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur) présente les particularités suivantes :

1° La valeur absolue de la charge et les rayons des ions étant les mêmes, les anions possèdent une polarisabilité plus élevée que les cations.

2° La polarisabilité des ions ayant une structure électronique analogue augmente avec l'accroissement du rayon ionique (du nombre des couches électroniques). Voici, à titre d'exemple, deux séries d'ions disposés dans l'ordre d'accroissement de leur polarisabilité :

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^- \quad \text{et} \quad Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

3° A même charge et même rayon, les ions ayant une couche à 18 électrons (Cu^+, Cd^{2+} ...) ont une polarisabilité plus élevée que les ions qui possèdent la couche électronique d'un gaz rare (Na^+, Ca^{2+} ...).

Le *pouvoir de polarisation d'un ion* (son aptitude à déformer, polariser un autre ion) augmente parallèlement à l'accroissement de sa charge et à la diminution de son rayon. Il dépend très sensiblement de la structure électronique de l'ion. Les ions ayant la configuration électronique d'un gaz rare (Ca^{2+}, Ba^{2+} ...) exercent un effet de polarisation plus faible que les ions à couche électronique incomplète (Ti^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+} ...). Cet effet est le plus prononcé (la charge ionique étant la même) chez les ions qui portent dans leur couche périphérique 18 électrons (Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}).

Les anions étant, en règle générale, plus gros que les cations, ces premiers possèdent une polarisabilité plus grande et un pouvoir de polarisation plus faible que les cations. Dans le cas d'une interaction cation-anion, c'est avant tout l'anion qui subit la polarisation, celle du cation étant négligeable dans la plupart des cas.

Exemple 1. Les ions Na^+ et Cu^+ ont les mêmes rayons (0,098 nm). Expliquer pourquoi les températures de fusion du chlorure de sodium (801° C) et du chlorure de cuivre (I) (430 °C) sont différentes.

Réponse. Comme la charge et la taille des ions Na^+ et Cu^+ sont identiques, leur pouvoir de polarisation différent ne peut provenir que des particularités de leur structure électronique. L'ion Cu^+ a une couche externe à 18 électrons et polarise l'anion Cl^- plus fortement que l'ion Na^+ à structure électronique d'un gaz rare. Voilà pourquoi dans le chlorure cuivreux l'anion cède au cation, par polarisation, une partie plus considérable de sa charge électronique que dans le chlorure de sodium. Les charges effectives des ions dans le cristal CuCl se trouvent être plus faibles que dans le cristal NaCl, d'où une interaction électrosta-

tique également plus faible entre ces charges. Cela explique la température de fusion plus basse de CuCl devant celle de NaCl, dont le réseau cristallin est proche du type ionique pur.

Exemple 2. Le fluorure de calcium ne se dissocie pas en atomes même à 1000° C tandis que l'iodure de cuivre (II) est instable dès la température ordinaire. Comment expliquer la stabilité différente de ces composés?

Réponse. L'ion Cu^{2+} qui possède une couche périphérique à 17 électrons et un rayon relativement faible (0,08 nm) présente un effet polarisant fort, alors que l'ion I^-, de taille importante (r = 0,22 nm), est caractérisé par une polarisabilité élevée. La polarisation de l'anion I^- par le cation Cu^{2+} s'accompagne donc de la transition complète de l'électron de l'anion sur le cation: l'ion Cu^{2+} se voit réduire en Cu^+, l'ion I^- étant oxydé en iode libre. Le composé CuI_2 n'existe pas.

L'ion Ca^{2+} a une structure électronique de gaz rare et son rayon est égal à 0,104 nm. Son effet polarisant sur l'anion est donc plus faible que celui de l'ion Cu^{2+}. D'autre part, la polarisabilité de l'ion F^-, de petite taille (r = 0,133), est beaucoup moins importante que celle de l'ion I^-. Lors de l'interaction du cation faiblement polarisant Ca^{2+} avec l'anion faiblement polarisable F^-, les couches électroniques des ions ne se déforment presque pas. Le composé CaF_2 est très stable.

Problèmes

268. En partant des conceptions relatives à la nature de la liaison ionique, expliquer pourquoi les composés ioniques ont la forme de cristaux ioniques et non pas de molécules isolées dans les conditions ordinaires.

269. La température de fusion est égale à 780 °C pour $CaCl_2$ et à 560 °C pour $CdCl_2$. Le rayon de l'ion Ca^{2+} vaut 0,104 nm et celui de l'ion Cd^{2+} 0,099 nm. Expliquer la différence des températures de fusion.

270. Quand on passe de CsF à CsI, la température de fusion des cristaux diminue. Expliquer cette variation des températures de fusion.

271. Expliquer l'instabilité des hydroxydes de cuivre (I) et d'argent (I).

272. En se référant à la polarisabilité des ions, expliquer la stabilité moins élevée de $AuCl_3$ par rapport à AuCl et de $PbCl_4$ par rapport à $PbCl_2$.

273. K_2CO_3 fond à 890 °C sans se décomposer, Ag_2CO_3 se décompose dès 220 °C. Expliquer cette différence.

274. Mis en solution dans l'eau, $BaCl_2$ se dissocie complètement, alors que $HgCl_2$ ne se dissocie presque pas. A quoi sont dues ces propriétés différentes?

Questions pour l'autocontrôle

275. Lequel des ions énumérés possède le pouvoir de polarisation le plus fort: a) Na^+; b) Ca^{2+}; c) Mg^{2+}; d) Al^{3+}?

276. Lequel de deux composés, SrF_2 ou PbF_2, a une température de fusion plus élevée: a) SrF_2; b) PbF_2; c) les deux températures sont à peu près égales?

Parce que 1° les rayons des ions Sr^{2+} et Pb^{2+} ont des valeurs voisines; 2° la liaison Sr—F a un caractère plus ionique que la liaison Pb—F.

277. Lequel de deux composés, $MgCO_3$ ou $ZnCO_3$, est plus stable thermiquement: a) $MgCO_3$; b) $ZnCO_3$?

Parce que 1° l'hydroxyde de magnésium est uniquement basique, alors que l'hydroxyde de zinc est amphotère; 2° le cation à configuration électronique de gaz rare exerce un effet polarisant moins fort sur l'anion que le cation de mêmes taille et charge à 18 électrons dans sa couche externe.

278. Lequel de deux ions, Ca^{2+} ou Cd^{2+}, a un effet de polarisation plus marqué sur les anions: a) Ca^{2+}; b) Cd^{2+}; c) l'effet des deux ions est le même?

Parce que 1° les charges des ions sont les mêmes et leurs rayons voisins ($r_{Ca^{2+}} = 0{,}104$ nm, $r_{Cd^{2+}} = 0{,}099$ nm); 2° le calcium appartient à la quatrième et le cadmium à la cinquième période de la classification périodique des éléments; 3° l'ion Ca^{2+} a une configuration électronique de gaz rare et l'ion Cd^{2+} porte 18 électrons dans sa couche périphérique.

4. Liaison hydrogène. Interaction entre molécules

L'atome d'hydrogène, combiné avec l'atome d'un élément fortement électronégatif, peut former encore une liaison chimique. C'est la *liaison hydrogène*. La présence de liaisons hydrogène provoque une polymérisation sensible de l'eau, du fluorure d'hydrogène, de nombreux composés organiques. Ainsi, à faibles températures le fluorure d'hydrogène est un polymère $(HF)_n$ où n peut aller jusqu'à 6. L'acide formique est un dimère même à l'état gazeux.

L'énergie des liaisons hydrogène est ordinairement comprise entre 8 et 40 kJ/mol. Les liaisons hydrogène sont à l'origine des températures d'ébullition et de fusion anomalement élevées de certains corps, car il faut une énergie supplémentaire pour rompre des liaisons.

Exemple 1. Le sulfure d'hydrogène est un gaz à la température ordinaire et l'eau un liquide. Pourquoi?

Réponse. L'oxygène est un élément plus électronégatif que le soufre. Les liaisons hydrogène qui se forment entre les molécules d'eau sont donc plus solides que celles qui existent entre les molécules de sulfure d'hydrogène [1]. La rupture de ces liaisons, nécessaire pour permettre à l'eau de passer à l'état gazeux, demande une dépense énergétique considérable, ce qui explique l'élévation anomale de la température d'ébullition de l'eau.

Les forces qui retiennent les particules du liquide ou du solide les unes près des autres ont une nature électrique. Mais ces forces peuvent

[1] L'énergie des liaisons hydrogène entre les molécules H_2S est très petite: inférieure à l'énergie moyenne de mouvement calorifique des molécules à la température ordinaire. La formation des liaisons hydrogène n'a donc pratiquement aucun effet sur les propriétés du sulfure d'hydrogène.

être sensiblement différentes suivant que les particules concernées sont des atomes métalliques ou non, des ions ou des molécules.

Dans les corps à structure moléculaire, on voit se manifester l'interaction moléculaire. Les forces de cette interaction, dites aussi *forces de Van der Waals*, sont plus faibles que les forces conduisant à la formation d'une liaison covalente, mais en revanche ces premières agissent à une distance plus grande. Elles ont pour base l'interaction électrostatique des dipôles moléculaires.

On distingue trois types de l'interaction entre molécules: d'orientation, d'induction et de dispersion.

Exemple 2. Voici les températures d'ébullition (en K) des gaz rares:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
4,3	27,2	87,3	119,9	165,0	211,2

Comment expliquer l'élévation de la température d'ébullition parallèlement à l'accroissement du numéro atomique des gaz rares?

Réponse. Lorsque le numéro atomique croît, on voit augmenter la taille des atomes des gaz rares, la structure de la couche électronique externe de l'atome demeurant analogue. La polarisabilité des atomes croît en conséquence, d'où les forces d'interaction de dispersion toujours plus élevées: il faut toujours plus d'énergie pour détacher les uns des autres les atomes du liquide, afin de le transformer en gaz. Voilà pourquoi la température d'ébullition s'élève.

Problèmes

279. Quelle est la nature des forces de Van der Waals? Quel type d'interaction entre particules conduit-il au passage à l'état condensé de Ne, N_2, HI, Cl_2, BF_3, H_2O?

280. Les températures d'ébullition de BF_3, BCl_3, BBr_3 et BI_3 valent respectivement 172, 286, 364, 483 K. Expliquer cette variation.

281. Les températures d'ébullition de NF_3, PF_3 et AsF_3 sont respectivement égales à 144, 178 et 336 K. Expliquer cette variation.

282. Les températures d'ébullition $T_{éb}$, les chaleurs d'évaporation $\Delta H_{év}$ et les moments dipolaires μ sont donnés ci-après pour quelques séries de composés analogues:

	$T_{éb}$, K	$\Delta H_{év}$ kJ/mol	μ, D
HF	292,7	32,6	1,91
HCl	188,1	16,2	1,03
HBr	206,4	17,6	0,79
HI	237,8	19,8	0,42
H_2O	373,0	40,7	1,84
H_2S	212,8	18,7	0,93
H_2Se	231,7	19,9	0,24
H_2Te	271	23,4	
NH_3	239,7	23,3	1,48
PH_3	185,7	14,7	0,55
AsH_3	210,7	16,7	0,03
SbH_3	255	21,1	

Expliquer pourquoi dans chaque série de composés la variation monotone de la polarité des molécules entraîne une variation non monotone de $T_{éb}$ et de $\Delta H_{év}$.

CHAPITRE V

LOIS PRINCIPALES RÉGISSANT LES RÉACTIONS CHIMIQUES

1. Energétique des réactions chimiques. Calculs en thermodynamique chimique

Les grandeurs fondamentales servant à caractériser les systèmes chimiques sont l'énergie interne U, l'enthalpie H, l'entropie S et l'énergie de Gibbs (potentiel isobare-isotherme) G. Toutes ces grandeurs sont des *fonctions d'état*, ce qui veut dire qu'elles dépendent uniquement de l'état du système et non pas de la voie qu'il a empruntée pour atteindre cet état.

Au cours d'une réaction chimique on voit varier l'énergie interne des systèmes réagissants. Si l'énergie interne du système diminue ($\Delta U < 0$), il s'agit d'une *réaction exothermique* (avec dégagement d'énergie). Lorsque cette énergie augmente ($\Delta U > 0$), c'est qu'il y a absorption d'énergie à partir du milieu extérieur (*réaction endothermique*).

Si, à l'issue d'une réaction chimique, le système a absorbé la quantité de chaleur Q et effectué le travail A, la variation de l'énergie interne ΔU est définie par l'équation

$$\Delta U = Q - A$$

En conformité avec la loi de la conservation de l'énergie, ΔU ne dépend que des états initial et final du système, sans être fonction du mode de la réalisation du processus (de la réaction). Par contre, Q et A seront différents suivant la voie empruntée par la réaction : seule la différence de ces grandeurs est une fonction d'état, alors qu'elles mêmes ne le sont pas. Usuellement, on exprime les fonctions U, Q et A en joules ou en kilojoules.

Si la réaction se déroule à volume constant ($\Delta V = 0$, *processus isochore*), le travail d'expansion du système ($A = P\Delta V$) est nul. En l'absence de toute autre forme du travail (électrique par exemple), $\Delta U = Q_v$ où Q_v est l'*effet thermique* (quantité de chaleur absorbée par le système) *d'une réaction se déroulant à volume constant*. Pour une

réaction exothermique $Q_v < 0$, pour une réaction endothermique $Q_v > 0$ [1].

Le plus souvent, c'est la pression (P), et non pas le volume, qui demeure constante dans une réaction chimique ($\Delta P = 0$, *processus isobare*). Dans ces cas-là, il est plus pratique de caractériser le processus à l'aide non plus de l'énergie interne U, mais de l'enthalpie H donnée par la relation

$$H = U + P\Delta V$$

On voit que l'enthalpie est mesurée au moyen des mêmes unités que l'énergie libre. On l'exprime également en joules ou en kilojoules.

La pression étant constante,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ce qui veut dire que la variation d'enthalpie est égale à la somme de la variation d'énergie interne (ΔU) et du travail d'expansion ($P\Delta V$) exécuté par le système. En l'absence de toute autre forme du travail, $\Delta H = Q_p$, Q_p étant *l'effet thermique d'une réaction se déroulant à pression constante*. Pour une réaction exothermique $Q_p < 0$, pour une réaction endothermique $Q_p > 0$.

Il est convenu de rapporter la variation de l'énergie interne ou de l'enthalpie au cas où tous les réactifs de départ et tous les produits de la réaction sont dans leurs états standards (de référence). L'*état standard* d'un corps à une température donnée est l'état que ce corps, étant pur, présente sous une pression égale à la pression atmosphérique normale (101,325 kPa ou 760 mm Hg) (pour les gaz, il s'agit de la pression partielle de chaque gaz donné). Les conditions sous lesquelles toutes les espèces réagissantes présentent leurs états standards, sont dites *conditions standards* du déroulement de la réaction. Les variations des grandeurs correspondantes, rapportées aux conditions standards, sont dites *variations standards*: elles portent en exposant le signe °. Ainsi, $\Delta U°$ est la variation standard de l'énergie interne au cours d'une réaction chimique, $\Delta H°$ la variation standard de l'enthalpie au cours de la réaction chimique (ou l'enthalpie standard de la réaction tout court).

L'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'un corps donné à partir de corps simples est appelée *enthalpie stan-*

---

[1] C'est la thermodynamique chimique qui se sert usuellement des signes indiqués des effets thermiques. En thermochimie, on utilise souvent le système inverse en posant positive la chaleur libérée par le système. Mais, quels que soient les signes utilisés, on appelle *exothermiques* les réactions dégageant de la chaleur vers le milieu et *endothermiques* les réactions au cours desquelles le système absorbe de la chaleur.

dard de formation de ce corps [1]. On l'exprime normalement en kilojoules par mole.

Conformément à cette définition, l'enthalpie et l'énergie interne de formation des corps simples sont nulles. Lorsqu'un élément forme plusieurs corps simples (graphite et diamant, phosphore blanc et phosphore rouge, etc.), on considère comme standard l'état de l'élément sous sa forme la plus stable dans les conditions données (ainsi, dans les conditions ordinaires, c'est le graphite dans le cas du carbone, O_2 dans le cas de l'oxygène, etc.). L'enthalpie et l'énergie interne de formation de cette variété la plus stable sont posées nulles.

On appelle *équations thermochimiques* les équations chimiques qui font état des variations de l'enthalpie (des effets thermiques des réactions). Ainsi, l'équation

$$PbO(c) + CO(g) = Pb(c) + CO_2(g), \quad \Delta H^\circ = -64 \text{ kJ}$$

veut dire que la réduction d'une mole de PbO par l'oxyde de carbone (II) libère une quantité de chaleur égale à 64 kJ [2]. Les notations « c», « l», « g » correspondent respectivement à l'état cristallin, liquide et gazeux du corps.

Une conséquence de la loi de la conservation de l'énergie est la règle établie expérimentalement en 1840 par G. Hess (*loi de Hess*), sur laquelle on fonde les calculs thermochimiques:

L'effet thermique d'une réaction chimique (la variation de l'enthalpie ou de l'énergie interne du système par suite de la réaction) ne dépend que de l'état initial et de l'état final des corps intervenant dans la réaction et ne dépend pas des étapes intermédiaires du processus.

En particulier, il découle de la loi de Hess que les équations thermochimiques peuvent être additionnées, soustraites ou multipliées par des facteurs numériques.

Exemple 1. En partant de la chaleur de formation du dioxyde de carbone gazeux ($\Delta H^\circ = -393{,}5$ kJ/mol) et de l'équation thermochimique

$$C\,(\text{graphite}) + 2N_2O\,(g) = CO_2\,(g) + 2N_2\,(g), \quad \Delta H^\circ = -557{,}5 \text{ kJ} \qquad (1)$$

calculer la chaleur de formation de N_2O (g).

Réponse. En désignant par x la grandeur recherchée, on écrit l'équation thermochimique de la formation de N_2O à partir des corps simples:

$$N_2\,(g) + {}^1/{}_2O_2\,(g) = N_2O\,(g), \quad \Delta H_1^\circ = x \text{ kJ} \qquad (2)$$

On écrit également l'équation thermochimique de la réaction de formation de CO_2 (g) à partir des corps simples:

$$C\,(\text{graphite}) + O_2\,(g) = CO_2\,(g), \quad \Delta H_2^\circ = -393{,}5 \text{ kJ} \qquad (3)$$

---

[1] On utilise souvent les termes abrégés « enthalpie de formation », « chaleur de formation » et ainsi de suite. On sous-entend, cependant, les grandeurs standards. Quand, en parlant de la chaleur de formation, on ne précise pas les conditions de la réaction, il s'agit ordinairement de la chaleur de formation à pression constante (Q_p).

[2] En thermochimie, on écrit souvent ces équations sous une autre forme (v. la note en bas de la page 66): $PbO\,(c) + CO\,(g) = Pb\,(c) + CO_2\,(g) + 64$ kJ

On peut déduire l'équation (1) des équations (2) et (3). Pour le faire, on multiplie l'équation (2) par deux et on soustrait l'équation obtenue de l'équation (3). Il vient:

$$C\ (graphite) + 2N_2O\ (g) = CO_2\ (g) + 2N_2\ (g),\ \Delta H^\circ = (-393{,}5 - 2x)\ kJ \quad (4)$$

En confrontant les équations (1) et (4), on trouve: $-393{,}5 - 2x = -557{,}5$, d'où $x = 82{,}0$ kJ/mol.

Exemple 2. Déterminer la variation standard d'enthalpie ΔH° pour la réaction de combustion du méthane:

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g)$$

sachant que les enthalpies de formation de CO_2 (g), H_2O (g) et CH_4 (g) valent respectivement $-393{,}5$, $-241{,}8$ et $-74{,}9$ kJ/mol.

Réponse. Ecrivons les équations thermochimiques des réactions de formation de CO_2, H_2O et CH_4:

$$C(graphite) + O_2(g) = CO_2(g),\quad \Delta H^\circ_{CO_2} = -393{,}5\ kJ \quad (1)$$

$$H_2(g) + {}^1/_2O_2(g) = H_2O(g),\quad \Delta H^\circ_{H_2O} = -241{,}8\ kJ \quad (2)$$

$$C\ (graphite) + 2H_2(g) = CH_4(g),\quad \Delta H^\circ_{CH_4} = -74{,}9\ kJ \quad (3)$$

Après avoir additionné l'équation (1) et l'équation (2) multipliée par 2 et soustrait de la somme trouvée l'équation (3), on obtient l'équation thermochimique de la réaction qui nous intéresse:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g),$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{CO_2} + 2\Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{CH_4}$$

En utilisant les données du problème, on trouve pour la grandeur cherchée:

$$\Delta H^\circ = -393{,}5 - 241{,}8 \cdot 2 + 74{,}9 = -802{,}2\ kJ$$

Ce dernier exemple illustre une conséquence importante de la loi de Hess dont l'application simplifie nombre de calculs thermochimiques:

La variation standard de l'enthalpie d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies standards de formation des produits de la réaction moins la somme des enthalpies standards de formation des corps de départ.

Lors de chaque sommation il faut tenir compte du nombre de moles des espèces réagissantes en conformité avec l'équation de la réaction.

Exemple 3. En se servant des données du *Tableau 5* de l'*Annexe*, calculer ΔH° de la réaction

$$2Mg\ (c) + CO_2\ (g) = 2MgO\ (c) + C\ (graphite)$$

Réponse. Selon le *Tableau 5*, les enthalpies standards de formation de CO_2 et de MgO sont égales respectivement à $-393{,}5$ et $-601{,}8$ kJ/mol (rappelons que les enthalpies standards de formation des corps simples sont nulles). On en tire l'enthalpie standard de la réaction

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{MgO} - \Delta H^\circ_{CO_2} = -601{,}8 \cdot 2 + 393{,}5 = -810{,}1\ kJ$$

Exemple 4. A partir des valeurs de ΔH° des réactions

$$MgO\ (c) + 2H^+\ (aq) = Mg^{2+}\ (aq) + H_2O\ (l), \quad \Delta H_1^\circ = -145{,}6\ kJ$$

$$H_2O\ (l) = H^+\ (aq) + OH^-\ (aq), \quad \Delta H_2^\circ = 57{,}5\ kJ$$

calculer la valeur de ΔH_3° pour la réaction de dissolution de l'oxyde de magnésium dans l'eau:

$$MgO\ (c) + H_2O\ (l) = Mg^{2+}\ (aq) + 2OH^-\ (aq), \ \Delta H_3^\circ$$

La notation « aq » désigne la solution aqueuse diluée.

Réponse. Selon la loi de Hess, on peut écrire:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ$$

d'où

$$\Delta H_3^\circ = -145{,}6 + 57{,}5 \cdot 2 = 30{,}6\ kJ$$

Le sens de l'évolution spontanée d'une réaction chimique est déterminé par l'effet conjoint de deux facteurs: 1° tendance qu'a le système à passer dans l'état ayant la plus petite énergie interne (la plus petite enthalpie dans le cas des processus isobares) et 2° tendance à atteindre l'état le plus probable: l'état auquel mènent le plus grand nombre de voies (microétats) équiprobables.

La première de ces tendances est déterminée, dans le cas des processus isobares, par la variation d'enthalpie au cours de la réaction chimique: le signe négatif de ΔH répond à la diminution et le signe positif à l'augmentation de l'enthalpie du système.

La grandeur que la thermodynamique utilise pour mesurer la probabilité d'un état d'un système est l'*entropie* S, proportionnelle au logarithme du nombre des microétats équiprobables menant à chaque macroétat [1] donné. L'entropie est exprimée en unités d'énergie divisée par la température. Habituellement, on la rapporte à une mole de substance (*entropie molaire*). On la mesure alors en J/(mol·K).

Il découle de ce qui précède que l'entropie augmente, quand un corps passe de l'état cristallin à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux; elle augmente lors de la dissolution des cristaux et de l'expansion des gaz, ainsi qu'au cours des interactions chimiques conduisant à une augmentation du nombre de particules, surtout en ce qui concerne les particules à l'état gazeux. Par contre, tous les processus où l'ordre du système croît (condensation, polymérisation, compression, diminution du nombre de particules) s'accompagnent d'une diminution d'entropie.

---

[1] Rappelons que le *macroétat* est caractérisé par des valeurs déterminées des propriétés macroscopiques du système (température, pression, volume). Le *microétat* se caractérise par un état déterminé de chaque particule entrant dans la composition du système: à un même macroétat d'un système peut correspondre un grand nombre de ses microétats différents.

Exemple 5. Sans recourir au calcul, déterminer le signe de la variation d'entropie dans les réactions suivantes:

$$NH_4NO_3\ (c) = N_2O\ (g) + 2H_2O\ (g) \quad (1)$$

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) = 2H_2O\ (g) \quad (2)$$

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) = 2H_2O\ (l) \quad (3)$$

Réponse. Dans la réaction (1), 1 mole de corps à l'état cristallin forme 3 moles de gaz, par conséquent $\Delta S_1 > 0$. Dans les réactions (2) et (3), on voit diminuer aussi bien le nombre total de moles que le nombre de moles des corps gazeux. Voilà pourquoi $\Delta S_2 < 0$ et $\Delta S_3 > 0$. La valeur de ΔS_3 est plus négative que celle de ΔS_2, car $S_{H_2O(l)} < S_{H_2O(g)}$.

La règle donnée ci-dessus pour ΔH est également valable dans le cas de l'entropie: *la variation de l'entropie d'un système par suite d'une réaction chimique* (ΔS) *est égale à la somme des entropies des produits de la réaction moins la somme des entropies des corps initiaux.* De même que pour l'enthalpie, la sommation est faite en tenant compte du nombre de moles des corps participant à la réaction.

Il faut savoir qu'à la différence de l'enthalpie de formation, l'entropie d'un corps simple, même s'il est à l'état cristallin, n'est pas nulle, car à une température qui diffère du zéro absolu le macroétat d'un cristal est réalisable non pas par un seul microétat, mais par un nombre élevé de microétats équiprobables.

L'effet des deux tendances mentionnées sur le sens de l'évolution des réactions chimiques trouve son expression dans l'*énergie de Gibbs*, fonction d'état liée simultanément à l'enthalpie et à l'entropie par la relation

$$G = H - TS$$

où T est la température absolue.

Ainsi que l'enthalpie, l'énergie de Gibbs est usuellement exprimée en joules ou en kilojoules.

Dans le cas des processus *isobares-isothermes* (se déroulant à température et pression constantes), la variation de l'énergie de Gibbs s'écrit

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ainsi que pour ΔH et ΔS, la *variation de l'énergie de Gibbs* ΔG *par suite d'une réaction chimique* (*ou, tout simplement, l'énergie de Gibbs d'une réaction*) *est égale à la somme des énergies de Gibbs de formation des produits de la réaction moins la somme des énergies de Gibbs de formation des corps de départ.* La sommation est faite en tenant compte du nombre de moles des corps intervenant dans la réaction.

L'énergie de Gibbs de formation est rapportée à une mole de substance et exprimée, dans la plupart des cas, en kJ/mol; $\Delta G°$ de formation de la variété la plus stable d'un corps simple est posée nulle.

A température et à pression constantes, une réaction chimique ne peut se produire de façon spontanée que dans le sens où l'énergie de Gibbs du système diminue ($\Delta G < 0$).

Le *Tableau 2* montre la possibilité (ou l'impossibilité) du déroulement spontané d'une réaction pour les différentes combinaisons des signes de ΔH et ΔS.

Ainsi, lorsqu'une réaction quelconque se caractérise par $\Delta H < 0$ (réaction exothermique) et $\Delta S > 0$, il découle de la dernière équation que $\Delta G < 0$ à toutes les températures. La réaction spontanée est

Tableau 2

Sens des réactions chimiques suivant les signes de ΔH et de ΔS

Signe de la variation de la fonction			Possibilité (impossibilité) de la réaction spontanée	Exemples de réactions
ΔH	ΔS	ΔG		
−	+	−	Possible à toute température	$C_6H_6\,(l) + 7{,}5O_2\,(g) = 6CO_2\,(g) + 3H_2O\,(g)$
+	−	+	Impossible à toute température	$N_2\,(g) + 2O_2\,(g) = 2NO_2\,(g)$
−	−	±	Possible à une température suffisamment basse	$3H_2\,(g) + N_2\,(g) = 2NH_3\,(g)$
+	+	±	Possible à une température suffisamment élevée	$N_2O_4\,(g) = 2NO_2\,(g)$

donc possible à n'importe quelle température. Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$, la réaction est possible à condition que le terme ΔH dans l'équation pour l'énergie de Gibbs soit supérieur en valeur absolue au terme $T\Delta S$. La valeur absolue du terme $T\Delta S$ augmentant avec le facteur T, cette condition sera réalisée à une température suffisamment basse. Dit autrement, à basses températures les réactions exothermiques ont le plus de chances de se produire de façon spontanée, même si dans ce cas l'entropie du système diminue.

Comme le montre le *Tableau 2*, à hautes températures les réactions les plus probables sont celles qui s'accompagnent d'un accroissement d'entropie, y compris les réactions endothermiques.

Exemple 6. A une certaine température T la réaction endothermique A → B est pratiquement complète. Déterminer: a) le signe de ΔS de la réaction; b) le signe de ΔG de la réaction B → A à la température T; c) la possibilité de la réaction B → A à basses températures.

Réponse. a) Vu que la reaction A → B est spontanée, on peut affirmer que $\Delta G < 0$. Comme $\Delta H > 0$, on tire de l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ que $\Delta S > 0$; pour la réaction inverse B → A, $\Delta S < 0$.

b) Pour la réaction A → B, $\Delta G < 0$. Par conséquent, pour la réaction inverse à la même température $\Delta G > 0$.

c) La réaction B → A, inverse de la réaction A → B, est exothermique ($\Delta H < 0$). La valeur absolue du terme $T\Delta S$ étant petite à basses températures, le signe de ΔG dépend de celui de ΔH. La réaction B → A est donc possible, si la température est suffisamment basse.

Exemple 7. Déterminer les signes de ΔH, ΔS, ΔG pour la réaction

$$AB\ (c) + B_2\ (g) = AB_3\ (c)$$

qui se produit dans le sens direct à la température de 298 K. Comment variera la valeur de ΔG avec l'accroissement de la température?

Réponse. La réaction étant spontanée, $\Delta G < 0$. A la suite de cette réaction le nombre total de particules du système diminue. De plus, il y a consommation du gaz B_2 et formation du corps cristallin AB_3. Cela veut dire que le système passe dans un état d'ordre supérieur: $\Delta S < 0$. Ainsi, dans l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ la grandeur ΔG est négative et le second terme du second membre $(-T\Delta S)$ est positif. Cela n'est possible que si $\Delta H < 0$. La valeur positive du terme $-T\Delta S$ augmentant avec la température, la grandeur ΔG deviendra de moins en moins négative.

Les valeurs de ΔH, ΔS et ΔG d'une réaction dépendent non seulement de la nature des espèces réagissantes, mais aussi de leur état d'agrégation et concentration. Pour obtenir des données comparables pour les différentes réactions, on confronte les *variations standards* d'enthalpie ΔH°_T, d'entropie ΔS°_T et d'énergie de Gibbs ΔG°_T: les variations qui ont lieu lorsque tous les corps intervenant dans la réaction (réactifs et produits) présentent leurs états standards. L'indice T placé en bas à droite dans les notations ci-dessus est la température absolue à laquelle le processus considéré se déroule.

Le *Tableau 5* de l'*Annexe* regroupe les valeurs de S°_{298}, ainsi que de ΔH°_{298} et ΔG°_{298} de formation de quelques corps à 298 K (25 °C). Ces données sont utilisables dans divers calculs thermodynamiques.

Exemple 8. Est-ce que, dans les conditions standards, les réactions

$$Cl_2\ (g) + 2HI\ (g) = I_2\ (c) + 2HCl\ (g) \qquad (1)$$

et

$$I_2\ (c) + H_2S\ (g) = 2HI\ (g) + S\ (c) \qquad (2)$$

peuvent se produire dans le sens direct à 298 K? Quel effet exercera une élévation de la température sur le sens de ces réactions?

Réponse. Pour répondre à la première question du problème, il faut trouver les valeurs de ΔG°_{298} pour les réactions concernées. Les valeurs de ΔG°_{form} (en kJ/mol) pour HI (1,8), HCl (—95,2) et H_2S (—33,8) figurent dans le *Tableau 5* de l'*Annexe*. Ainsi, on a respectivement pour les réactions (1) et (2):

$$\Delta G^\circ_1 = -95{,}2\cdot 2 - 1{,}8\cdot 2 = -194{,}0\ \text{kJ}$$

$$\Delta G^\circ_2 = 1{,}8\cdot 2 - (-33{,}8) = 37{,}4\ \text{kJ}$$

La réaction (1) peut se produire spontanément, le signe de ΔG°_1 étant négatif. La réaction (2) n'est pas possible dans les conditions indiquées, la grandeur ΔG°_2 étant positive.

La réponse à la deuxième question dépend du signe affectant ΔS° des réactions considérées. Dans la réaction (1) on voit diminuer le nombre de moles des corps gazeux, alors que dans la réaction (2) ce nombre augmente. Il s'ensuit que $\Delta S^\circ_1 < 0$ et $\Delta S^\circ_2 > 0$: dans l'équation $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ le terme $-T\Delta S$ est positif dans le cas de la réaction (1) et négatif dans celui de la réaction (2). Par conséquent, l'augmentation du facteur T (élévation de la température) provoquera une croissance de ΔG°_1 (qui deviendra moins négative) et une décroissance de ΔG°_2 (qui deviendra moins positive). Une température plus élevée défavorisera donc la réaction (1) et favorisera la réaction (2) en sens direct.

Exemple 9. En se référant aux données disponibles déterminer s'il est possible de réduire le dioxyde de titane en métal libre à 298 et à 2500 K suivant le schéma :

$$TiO_2\ (c) + 2C\ (graphite) = Ti\ (c) + 2CO\ (g)$$

Négliger l'effet de la température sur $\Delta H°$ et $\Delta S°$.

Réponse. Dans le *Tableau 5* de l'*Annexe* on trouve les valeurs de $\Delta G°_{form}$ (en kJ/mol) à 298 K pour TiO_2 (—888,6) et CO (—137,1). Alors, pour la réaction considérée,

$$\Delta G°_{298} = -137{,}1 \cdot 2 - (-888{,}6) = 614{,}4\ kJ$$

Etant donné $\Delta G°_{298} > 0$, la réduction de TiO_2 est impossible à 298 K.

Pour calculer $\Delta G°_{2500}$, nous prendrons l'équation $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$, en utilisant, comme c'est stipulé, les valeurs de $\Delta H°$ et $\Delta S°$ à 298 K. Pour calculer $\Delta H°$ et $\Delta S°$ de la réaction, il faut trouver dans le *Tableau 5* de l'*Annexe* les valeurs de $\Delta H°_{form}$ (en kJ/mol) pour TiO_2 (—943,9) et CO (—110,5), ainsi que les valeurs de $S°$ [en J/(mol·K)] pour TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) et CO (197,5). Il vient alors pour la réaction considérée :

$$\Delta H° = -110{,}5 \cdot 2 - (-943{,}9) = 722{,}9\ kJ$$

$$\Delta S° = 30{,}6 + 197{,}5 \cdot 2 - 50{,}3 - 5{,}7 \cdot 2 = 425{,}6 - 61{,}7 = 363{,}9\ kJ/K$$

Maintenant, on peut trouver $\Delta G°_{2500}$ de la réaction en exprimant $\Delta S°$ en kJ/K :

$$\Delta G°_{2500} = \Delta H°_{2500} - T\,\Delta S°_{2500} = 722{,}9 - 2500 \cdot 363{,}9/1000 = 722{,}9 - 909{,}8 = -186{,}9\ kJ$$

Ainsi, $\Delta G°_{2500} < 0$: la réduction de TiO_2 par le graphite est possible à 2500 K.

Problèmes [1]

283. En se combinant à du soufre, 2,1 g de fer ont dégagé 3,77 kJ. Calculer la chaleur de formation du sulfure de fer.

284. Trouver la quantité de chaleur libérée lors de l'explosion de 8,4 l de gaz détonant pris dans les conditions normales.

285. Déterminer l'enthalpie standard ($\Delta H°_{298}$) de formation de PH_3 à l'aide de l'équation

$$2PH_3(g) + 4O_2(g) = P_2O_5(c) + 3H_2O(l),\quad \Delta H° = -2360\ kJ$$

286. Connaissant l'effet thermique de la réaction

$$3CaO(c) + P_2O_5(c) = Ca_3(PO_4)_2(c),\quad \Delta H° = -739\ kJ$$

déterminer $\Delta H°_{298}$ de formation de l'orthophosphate de calcium.

287. En partant de l'équation de la réaction

$$CH_3OH(l) + {}^3/_2O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(l),\quad \Delta H° = -726{,}5\ kJ$$

calculer $\Delta H°_{298}$ de formation du méthanol.

288. La réduction de 12,7 g d'oxyde de cuivre (II) par le charbon (avec formation de CO) consomme 8,24 kJ. Déterminer $\Delta H°_{298}$ de formation de CuO.

---

[1] En résolvant les problèmes de ce paragraphe, il faut se servir, lorsque cela est nécessaire, des données du *Tableau 5* de l'*Annexe*.

289. La combustion complète d'une certaine quantité d'éthylène (avec formation d'eau liquide) a libéré 6226 kJ. Trouver le volume de l'oxygène ayant réagi (rapporté aux conditions normales).

290. Le gaz à l'eau est le mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone (II). Trouver la quantité de chaleur libérée lors de la combustion de 112 l de gaz à l'eau pris dans les conditions normales.

291. On a brûlé, en obtenant $H_2O(g)$, un même volume d'hydrogène et d'acétylène pris dans les mêmes conditions. Quelle réaction produira-t-elle le plus de chaleur? Combien de fois plus que l'autre?

292. Déterminer ΔH°_{298} de la réaction $3C_2H_2(g) = C_6H_6(l)$, sachant que ΔH°_{298} de la réaction de combustion de l'acétylène conduisant à $CO_2(g)$ et $H_2O(l)$ est égal à -1300 kJ/mol et que ΔH°_{298} de formation du benzène (l) vaut 82,9 kJ/mol.

293. Déterminer ΔH°_{298} de formation de l'éthylène en utilisant les données suivantes:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(g), \quad \Delta H^\circ = -1323 \text{ kJ}$$
$$C(\text{graphite}) + O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H^\circ = -393{,}5 \text{ kJ}$$
$$H_2g + {}^1/{}_2O_2(g) = H_2O(g), \quad \Delta H^\circ = -241{,}8 \text{ kJ}$$

294. Comparer ΔH°_{298} de la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III) par trois réducteurs différents à 298 K:

a) $Fe_2O_3(c) + 3H_2(g) = 2Fe(c) + 3H_2O(g)$

b) $Fe_2O_3(c) + 3C(\text{graphite}) = 2Fe(c) + 3CO(g)$

c) $Fe_2O_3(c) + 3CO(g) = 2F(c) + 3CO_2(g)$

295. Trouver la masse du méthane qui, en brûlant complètement avec formation d'eau liquide, dégage une chaleur qui suffit pour porter 100 g d'eau de 20 à 30 °C. Poser la capacité calorifique molaire de l'eau égale à 75,3 J/(mol·K).

296. Calculer ΔH°_{298} de formation de $MgCO_3(c)$ à 298 K en se servant des données suivantes:

$$C(\text{graphite}) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{298} = -393{,}5 \text{ kJ},$$
$$2Mg(c) + O_2 = 2MgO(c), \quad \Delta H^\circ_{298} = -1203{,}6 \text{ kJ}$$
$$MgO(c) + CO_2(g) = MgCO_3(c), \quad \Delta H^\circ_{298} = -117{,}7 \text{ kJ}.$$

297. En se fondant sur ΔH°_{298} de formation de $H_2O(g)$ et sur les données suivantes:

$$FeO(c) + CO(g) = Fe(c) + CO_2(g), \quad \Delta H^\circ_{298} = -18{,}2 \text{ kJ}$$
$$2CO(g) + O_2 = 2CO_2(g), \quad \Delta H^\circ_{298} = -566{,}0 \text{ kJ}$$

calculer ΔH°_{298} de la réaction

$$FeO(c) + H_2(g) = Fe(c) + H_2O(g)$$

298. Calculer ΔH°_{298} des réactions suivantes:

a) $C_2H_6(g) + {}^7/_2O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$

b) $C_6H_6(l) + {}^{15}/_2O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$

299. Calculer ΔH°_{298} des réactions

a) $2Li(c) + 2H_2O(l) = 2Li^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$

b) $2Na(c) + 2H_2O(l) = 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$

Poser les enthalpies standards de formation de Li^+ (aq), Na^+ (aq) et OH^- (aq) égales respectivement à —278,5, —239,7 et —228,9 kJ/mol.

300. Calculer la valeur de ΔH°_{298} pour les réactions de transformation du glucose se déroulant dans l'organisme:

a) $C_6H_{12}O_6(c) = 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$

b) $C_6H_{12}O_6(c) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Laquelle de ces réactions fournit à l'organisme le plus d'énergie?

301. Est-ce que la valeur de ΔH° d'une réaction dépend de la présence de catalyseurs dans le système? Donner une réponse argumentée.

302. Expliquer pourquoi la dissolution spontanée de divers corps dans l'eau peut présenter non seulement un effet exothermique ($\Delta H < 0$), mais aussi un effet endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

303. Sans recourir au calcul, déterminer le signe de ΔS° des processus suivants:

a) $2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g)$

b) $CO_2(c) = CO_2(g)$

c) $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$

d) $2H_2S(g) + 3O_2(g) = 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$

e) $2CH_3OH(g) + 3O_2(g) = 4H_2O(g) + 2CO_2(g)$

304. Déterminer le signe de la variation d'entropie pour la réaction

$$2A_2\ (g) + B_2\ (g) = 2A_2B\ (l)$$

Est-ce que cette réaction est possible dans les conditions standards? Donner une réponse argumentée.

305. Indiquer les signes de ΔH, ΔS et ΔG pour les processus suivants: a) expansion du gaz parfait dans le vide; b) évaporation de l'eau à 100 °C, la pression partielle de la vapeur d'eau étant égale à 101,325 kPa (760 mm Hg); c) cristallisation de l'eau surfondue.

306. Déterminer les signes de ΔH°, ΔS° et ΔG° pour la réaction AB (c) + B_2 (g) = AB_3 (c) dont le sens est direct à 298 K. Est-ce que ΔG° augmentera ou diminuera, si on élève la température?

307. Pourquoi à basses températures, c'est le signe de ΔH qui peut servir de critère déterminant le sens de la réaction spontanée, alors qu'à une température élevée, c'est le signe de ΔS qui joue ce rôle?

308. Calculer les valeurs de ΔG°_{298} des réactions ci-après et déterminer le sens de leur évolution spontanée dans les conditions standards à 25 °C:

a) $NiO(c)+Pb(c)=Ni(c)+PbO(c)$

b) $Pb(c)+CuO(c)=PbO(c)+Cu(c)$

c) $8Al(c)+3Fe_3O_4(c)=9Fe(c)+4Al_2O_3(c)$

309. En utilisant les données de référence, démontrer que la réaction

$$Cu(c)+ZnO(c)=CuO(c)+Zn(c)$$

est impossible dans les conditions standards à 25 °C.

310. Déterminer lesquelles des réactions suivantes sont possibles dans les conditions standards à 25 °C:

a) $N_2(g)+{}^1/_2O_2(g)=N_2O(g)$

b) $4HCl(g)+O_2(g)=2Cl_2(g)+2H_2O(l)$

c) $F_2O_3(c)+3CO(g)=2Fe(c)+3CO_2(g)$

311. Calculer ΔG° pour la réaction

$$CaCO_3(c)=CaO(c)+CO_2(g)$$

à 25, 500 et 1500 °C en négligeant l'effet de la température sur ΔH° et ΔS°.

Tracer la courbe de ΔG° en fonction de la température et trouver sur cette courbe la température au-delà de laquelle la réaction considérée peut être spontanée dans les conditions standards.

312. Calculer les valeurs de ΔG°_{298} des réactions suivantes de réduction de l'oxyde de fer (II):

a) $FeO(c)+{}^1/_2C(\text{graphite})=Fe(c)+{}^1/_2CO_2(g)$

b) $FeO(c)+C(\text{graphite})=Fe(c)+CO(g)$

c) $FeO(c)+CO(g)=Fe(c)+CO_2(g)$

Laquelle de ces réactions est la plus probable?

313. Lesquels des oxydes énumérés peuvent être réduits par l'alluminium à 298 K: CaO, FeO, CuO, PbO, Fe_2O_3, Cr_2O_3?

314. Lesquels des oxydes énumérés peuvent être réduits par l'hydrogène en métal libre à 298 K: CaO, ZnO, SnO_2, NiO, Al_2O_3?

315. Indiquer lesquelles des réactions de formation des oxydes d'azote et à quelles températures (hautes ou basses) sont possibles

spontanément dans les conditions standards:

a) $2N_2(g)+O_2(g)=2N_2O(g)$, $\Delta H^\circ_{298}>0$
b) $N_2(g)+O_2(g)=2NO(g)$, $\Delta H^\circ_{298}>0$
c) $2NO(g)+O_2(g)=2NO_2(c)$, $\Delta H^\circ_{298}<0$
d) $NO(g)+NO_2(g)=N_2O_3(c)$, $\Delta H^\circ_{298}<0$
e) $N_2(g)+2O_2(g)=2NO_2(g)$, $\Delta H^\circ_{298}>0$

Questions pour l'autocontrôle

316. Pour les réactions suivantes:

$$H_2(g)+O(g)=H_2O(g) \quad (1)$$
$$H_2(g)+{}^1/_2O_2(g)=H_2O(g) \quad (2)$$
$$2H(g)+O(g)=H_2O(g) \quad (3)$$

indiquer la relation correcte entre les variations standards d'enthalpie: a) $\Delta H^\circ_2 < \Delta H^\circ_1 < \Delta H^\circ_3$; b) $\Delta H^\circ_2 > \Delta H^\circ_1 > \Delta H^\circ_3$.

317. Indiquer lesquelles des affirmations ci-dessous sont vraies pour les réactions se déroulant dans les conditions standards: a) les réactions endothermiques ne sont jamais spontanées; b) les réactions endothermiques sont possibles à une température suffisamment basse; c) les réactions endothermiques sont possibles à une température assez élevée, si la variation d'entropie de la réaction est positive.

318. Sans faire de calculs, indiquer ceux des processus ci-dessous pour lesquels la variation d'entropie est positive:

a) $MgO(c)+H_2(g)=Mg(c)+H_2O(l)$
b) $C(graphite)+CO_2(g)=2CO(g)$
c) $CH_3COOH(aq)=CH_3COO^-(aq)+H^+(aq)$
d) $4HCl(g)+O_2(g)=2Cl_2(g)+2H_2O(g)$
e) $NH_4NO_3(c)=N_2O(g)+2H_2O(g)$

319. Dans lequel des cas suivants la réaction est-elle possible à toute température: a) $\Delta H<0$, $\Delta S>0$; b) $\Delta H<0$, $\Delta S<0$; c) $\Delta H>0$, $\Delta S>0$?

320. Dans lequel des cas suivants la réaction est-elle irréalisable à toute température: a) $\Delta H>0$, $\Delta S>0$; b) $\Delta H>0$, $\Delta S<0$; c) $\Delta H<0$, $\Delta S<0$?

321. Si $\Delta H<0$ et $\Delta S<0$, dans lequel des cas la réaction se déroulera-t-elle spontanément: a) $|\Delta H|>|T\Delta S|$; b) $|\Delta H|<$ $<|T\Delta S|$?

322. Compte tenu du signe de ΔG°_{298} des réactions suivantes:

$PbO_2(c)+Pb(c)=2PbO(c)$, $\Delta G^\circ_{298}<0$
$SnO_2(c)+Sn(c)=2SnO(c)$, $\Delta G^\circ_{298}>0$

choisir les degrés d'oxydation les plus caractéristiques du plomb et de l'étain : a) +2 pour le plomb, +2 pour l'étain ; b) +2 pour le plomb, +4 pour l'étain ; c) +4 pour le plomb, +2 pour l'étain ; d) +4 pour le plomb, +4 pour l'étain.

323. Quel est le signe de ΔG de la fusion de la glace à 263 K : a) $\Delta G > 0$; b) $\Delta G = 0$; c) $\Delta G < 0$?

324. Sachant que NO_2 (g) est coloré et N_2O_4 (g) incolore et en tenant compte du signe de la variation d'entropie dans la réaction $2NO_2$ (g) = N_2O_4 (g), prédire comment changera la coloration dans le système NO_2-N_2O_4, si on élève la température : a) elle deviendra plus vive ; b) elle deviendra plus pâle.

2. Vitesse des réactions chimiques. Equilibre chimique

La *vitesse d'une réaction chimique* est définie par la quantité de substance entrant en réaction ou produite dans la réaction par unité de temps dans l'unité de volume du système (pour la réaction homogène) ou sur l'unité d'interface (pour la réaction hétérogène) [1].

Dans le cas d'un processus homogène se déroulant à volume constant, la vitesse de la réaction chimique homogène est définie par la variation de la concentration d'une des espèces réagissantes par unité de temps.

Cette définition est exprimable par l'équation $v = \pm\Delta C/\Delta t$ où le signe « plus » se rapporte à la variation de la concentration du corps issu de la réaction ($\Delta C > 0$) et le signe « moins » à la variation de la concentration du corps entrant en réaction ($\Delta C < 0$).

La vitesse d'une réaction dépend de la nature des substances réagissantes, de leur concentration, de la température et de la présence de catalyseurs dans le système. Dans les cas où la réaction suppose la collision entre deux particules en réaction (molécules, atomes), la relation entre la vitesse de réaction et la concentration est régie par la *loi d'action de masse* :

A température constante, la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle au produit des concentrations des espèces réagissantes.

Ainsi, pour la réaction du type $A + B_2 \rightarrow AB_2$ la loi d'action de masse s'exprime comme suit :

$$v = k\,[A]\,[B_2]$$

Dans cette équation, [A] et $[B_2]$ sont les concentrations des corps entrant en réaction et le coefficient de proportionnalité k est la *constante de vitesse de réaction* dont la valeur dépend de la nature des espèces réagissantes.

[1] Comme il est souvent difficile de déterminer l'aire de l'interface, la vitesse d'une réaction hétérogène est fréquemment rapportée à l'unité de masse ou de volume de la phase solide.

Le cas est beaucoup plus rare où une réaction s'effectue par collision de trois particules réagissantes. Ainsi, la réaction du type $A + 2B \rightarrow AB_2$ peut se produire par collision triple:

$$A + B + B \rightarrow AB_2$$

Alors, en conformité avec la loi d'action de masse, on peut écrire

$$v = k\,[A]\,[B]\,[B], \quad \text{soit} \quad v = k\,[A]\,[B]^2$$

Une collision simultanée de plus que trois particules est extrêmement peu probable. Les réactions dont l'équation inclut un nombre élevé de particules (telles que $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$ par exemple), se déroulent donc en plusieurs étapes, chaque étape ne faisant intervenir que deux (ou, rarement, trois) particules. Dans ces cas-là, la loi d'action de masse est applicable à chaque étape isolée du processus et non pas à la réaction entière.

Lors des réactions hétérogènes, les concentrations des solides ne varient ordinairement pas au cours de la réaction et ne sont donc pas inclues dans l'équation de la loi d'action de masse.

Exemple 1. Ecrire l'expression de la loi d'action de masse pour les réactions

a) $2NO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2NOCl\ (g)$

b) $CaCO_3\ (c) \rightarrow CaO\ (c) + CO_2\ (g)$

Réponse. a) $v = k\,[NO]^2\,[Cl_2]$.

b) Le carbonate de calcium étant un solide dont la concentration ne varie pas au cours de la réaction, l'expression cherchée aura la forme $v = k$: dans le cas présent la vitesse de réaction est constante à une température donnée.

Exemple 2. Comment variera la vitesse de la réaction

$$2NO\ (g) + O_2\ (g) = 2NO_2\ (g)$$

si le volume du récipient de réaction est réduit de trois fois?

Réponse. Avant que le volume change, la vitesse de la réaction considérée a été exprimée par

$$v = k\,[NO]^2\,[O_2]$$

La réduction du volume rend la concentration de chaque réactif trois fois plus importante. La nouvelle expression s'écrit donc:

$$v' = k\,(3\,[NO])^2\,(3\,[O_2]) = 27k\,[NO]^2\,[O_2]$$

La comparaison des expressions pour v et v' nous montre que la vitesse de réaction sera multipliée par 27.

L'effet de la température sur la vitesse de réaction (ou sur la constante de vitesse de réaction) est exprimable à l'aide de l'équation

$$v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t = \gamma$$

Ici v_t et k_t sont la vitesse et la constante de vitesse de réaction à la température t °C; v_{t+10} et k_{t+10} sont les mêmes grandeurs à la température $(t + 10)$ °C; γ est le *coefficient de température de la vitesse de réaction* dont la valeur est comprise entre 2 et 4 pour la

majorité des réactions (*règle de Van't Hoff*). Dans le cas général, la température variant de Δt °C, la dernière équation prend la forme

$$v_{t+\Delta t}/v_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}$$

Exemple 3. Le coefficient de température de la vitesse d'une réaction vaut 2,8. De combien de fois augmentera la vitesse de la réaction, si l'on fait monter la température de 20 à 75 °C?

Réponse. Etant donné que Δt vaut 55 °C, on peut écrire (en désignant respectivement par v et v' la vitesse de réaction à 20 et à 75 °C):

$$\frac{v'}{v} = 2{,}8^{55/10} = 2{,}8^{5,5}, \quad \log \frac{v'}{v} = 5{,}5 \log 2{,}8 = 5{,}5 \cdot 0{,}447 = 2{,}458$$

d'où $v'/v = 287$. La vitesse de la réaction considérée se verra multiplier par 287.

Comme le montre le dernier exemple, la vitesse d'une réaction chimique croît très considérablement lorsque la température monte. On l'explique par le fait que l'acte élémentaire d'une réaction chimique n'a pas lieu à chaque collision entre molécules réagissantes: ne réagissent que les molécules (dites *molécules activées*) dotées d'une énergie suffisante qui leur permet de rompre ou d'affaiblir les liaisons dans les particules initiales en rendant ainsi possible la formation d'autres molécules. Voilà pourquoi chaque réaction se caractérise par une certaine barrière énergétique. Pour la franchir, il faut une ***énergie d'activation***: un surplus d'énergie (par rapport à l'énergie moyenne des molécules à chaque température donnée) que les molécules doivent posséder afin que leur collision soit effective (conduise à la formation d'un corps nouveau). Quand la température monte, le nombre de molécules actives augmente rapidement, ce qui fait croître, d'une façon brusque, la vitesse de réaction.

La dépendance qui lie la constante de vitesse de réaction k à l'énergie d'activation E_a (en J/mol) est donnée par l'*équation d'Arrhenius*

$$k = ZPe^{-E_a/RT}$$

Ici Z est le nombre de collisions entre molécules par seconde dans l'unité de volume ; e la base des logarithmes naturels ($e = 2{,}718\ldots$) ; R la constante universelle des gaz (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ; T la température en K; P est ce qu'on appelle *facteur stérique*.

La présence du facteur P dans l'équation d'Arrhenius est due au fait que même les collisions entre les molécules activées ne conduisent pas toujours à la réaction: cette dernière n'a lieu que si les molécules sont orientées d'une façon déterminée les unes par rapport aux autres. Le facteur P est proportionnel au rapport du nombre des modes d'orientation favorables au nombre total des orientations possibles des molécules: plus ce rapport est élevé, plus la réaction est rapide. Normalement, le facteur stérique P est de loin inférieur à 1. Son effet sur la vitesse d'une réaction est particulièrement sensible en présence de molécules complexes (telles les protéines), lors-

que le nombre total des différentes orientations possibles est très élevé et celui des orientations favorables à la réaction est très réduit.

Comme cela découle de l'équation d'Arrhenius, la constante de vitesse de réaction est d'autant plus grande que l'énergie d'activation est plus petite.

Exemple 4. La transformation du corps A en corps C se produit suivant le schéma

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_3} C$$

la deuxième étape de la réaction s'accompagnant d'absorption de chaleur. On a $k_1 < k_2$ et $k_2 > k_3$. Représenter d'une façon schématique le diagramme énergétique du processus, déterminer le signe de ΔH pour la réaction totale.

Réponse. Nous commencerons par considérer la partie du diagramme énergétique se rapportant à la première étape de la réaction: transformation du corps initial A en produit intermédiaire B (portion AB sur la figure 4). La constante de vitesse de la réaction inverse (B → → A) k_2 étant supérieure à la constante de vitesse de la réaction directe k_1, l'énergie d'activation de la réaction inverse doit être plus petite que celle de la réaction directe ($E_a'' < E_a'$). Cela veut dire que la transformation du corps A en corps B fait croître l'énergie du système (v. fig. 4).

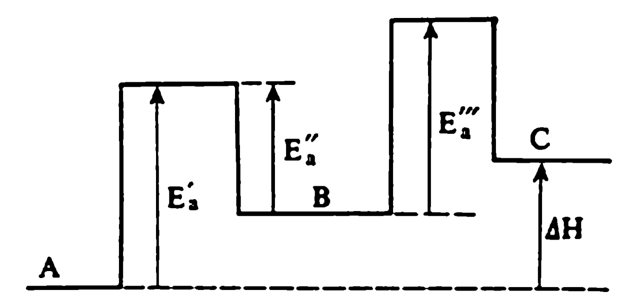


Fig. 4. Diagramme énergétique de la réaction

$A \rightleftarrows B \rightarrow C$

En ce qui concerne la seconde étape de la réaction — transformation du corps B en produit final C (portion BC sur la figure 4) — pour une raison analogue ($k_2 > k_3$), la barrière énergétique est plus élevée dans le processus B → C que dans le processus B → A ($E_a''' > E_a''$). Le maximum de la portion BC doit donc être plus élevé que celui de la portion BA.

Enfin, étant donné que la seconde étape de la réaction est endothermique ($\Delta H > 0$), à l'état final du système (corps C) répondra un niveau d'énergie plus élevé qu'à l'état intermédiaire (corps B), ce que le diagramme montre nettement. On peut constater que la réaction totale s'accompagne d'une absorption de chaleur, soit $\Delta H > 0$.

La vitesse d'une réaction chimique croît en présence d'un catalyseur. On explique l'effet du catalyseur par ce qu'il intervient dans la formation de composés intermédiaires instables (*complexes activés*) dont la dégradation fournit les produits de la réaction. Dans ce cas, l'énergie d'activation de la réaction baisse et certaines molécules dont l'énergie était jusqu'alors insuffisante pour effectuer la réaction, deviennent activées. Ainsi, le nombre total de molécules activées croît et la vitesse de la réaction augmente.

Comme le montre l'équation d'Arrhenius où E_a figure en qualité d'un exposant, même une faible diminution de l'énergie d'activation

provoque un accroissement considérable de la vitesse de réaction. Ainsi, sous l'action des catalyseurs biologiques (enzymes) l'énergie d'activation des réactions chimiques se déroulant dans les organismes vivants baisse d'une façon très importante, ce qui rend ces réactions assez rapides à des températures relativement basses.

Exemple 5. L'énergie d'activation d'une certaine réaction est égale à 75,24 kJ/mol en l'absence de catalyseur et à 50,14 kJ/mol avec un catalyseur. Par combien sera multipliée la vitesse de la réaction en présence du catalyseur à 25 °C?

Réponse. Désignons par E_a l'énergie d'activation de la réaction sans catalyseur et par E'_a celle de la réaction avec catalyseur; les constantes respectives de vitesse de réaction seront k et k'. En utilisant l'équation d'Arrhenius, on trouve:

$$\frac{k'}{k}=\frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}}=e^{(E_a-E'_a)/RT}$$

d'où

$$\ln\frac{k'}{k}=2,30\log\frac{k'}{k}=\frac{E_a-E'_a}{RT},\quad \log\frac{k'}{k}=\frac{E_a-E'_a}{2,30RT}$$

En reportant dans la dernière équation les données du problème, en exprimant l'énergie d'activation en joules et en tenant compte du fait que $T = 298$ K, on obtient:

$$\log\frac{k'}{k}=\frac{(75,24-50,14)\cdot 10^3}{2,30\cdot 8,314\cdot 298}=\frac{25,1\cdot 10^3}{2,30\cdot 8,314\cdot 298}=4,40$$

On trouve finalement $k'/k = 2{,}5\cdot 10^4$.

On voit donc qu'une baisse de l'énergie d'activation de 25,1 kJ donne une vitesse de réaction 25 000 fois plus grande.

Au cours d'une réaction chimique les concentrations des corps de départ diminuent. Selon la loi d'action de masse, cela conduit à une moindre vitesse de réaction. Si la réaction est réversible (se déroule aussi bien dans le sens direct que dans le sens inverse), la vitesse de la réaction inverse augmentera avec le temps par suite de l'accroissement des concentrations des produits de la réaction. Quand les deux vitesses (celle de la réaction directe et celle de la réaction inverse) deviennent égales, c'est l'*état d'équilibre chimique*. Au-delà de cet état, il n'y a plus aucune variation des concentrations des espèces réagissantes.

Dans une réaction chimique réversible

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

on exprime les vitesses de la réaction directe ($v_{\rightarrow}$) et de la réaction inverse ($v_{\leftarrow}$) en fonction des concentrations des corps réagissants à l'aide des relations

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}[A][B],\quad v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow}[C][D]$$

A l'état d'équilibre chimique, $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, soit $k_{\rightarrow}$ [A] [B] = $= k_{\leftarrow}$ [C] [D]. On en tire

$$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = K$$

Ici K est la *constante d'équilibre de la réaction.*

Les concentrations qui entrent dans l'expression de la constante d'équilibre sont dites *concentrations équilibrées.* La constante d'équilibre, grandeur qui demeure inchangée à une température donnée, exprime le rapport entre les concentrations équilibrées des produits de la réaction (numérateur) et celles des corps de départ (dénominateur). Plus la constante d'équilibre est élevée, plus la réaction est « poussée » (son rendement en produits est d'autant plus grand).

On démontre dans le cadre de la thermodynamique chimique que pour le cas général d'une réaction chimique

$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} + \ldots$$

on a le droit d'écrire

$$K = \frac{[C]^c\,[D]^a \ldots}{[A]^a\,[B]^b \ldots}$$

L'expression de la constante d'équilibre d'une réaction hétérogène, de même que celle de la loi d'action de masse, n'inclut que les concentrations des corps en phase liquide ou gazeuse, car les concentrations des solides demeurent constantes dans la plupart des cas.

Le catalyseur n'exerce aucun effet sur la constante d'équilibre, car il fait décroître d'une valeur égale l'énergie d'activation de la réaction directe et de la réaction inverse, les vitesses des deux réactions variant de façon égale. Le catalyseur ne fait qu'accélérer l'instauration de l'équilibre, sans affecter le rendement quantitatif en produits de la réaction.

Exemple 6. Dans le système A (g) + 2B (g) = C (g), les concentrations équilibrées sont les suivantes: [A] = 0,06 mol/l; [B] = 0,12 mol/l; [C] = =0,216 mol/l. Trouver la constante d'équilibre de la réaction et les concentrations initiales des corps A et B.

Réponse. La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

En y substituant les données du problème, on obtient

$$K = \frac{0{,}216}{0{,}06 \cdot (0{,}12)^2} = 2{,}5$$

Pour trouver les concentrations initiales des corps A et B, notons tout d'abord qu'une mole de A et deux moles de B fournissent une mole de C (v. l'équation de la réaction). Conformément aux données du problème, il s'est formé 0,216 mole de corps C dans chaque litre du système. Pour cela, il a fallu 0,216 mole de A et 0,216·2 = 0,432 mole de B. Par conséquent, les concentrations

initiales cherchées sont les suivantes:

$$[A_0] = 0{,}06 + 0{,}216 = 0{,}276 \text{ mol/l}$$
$$[B_0] = 0{,}12 + 0{,}432 = 0{,}552 \text{ mol/l}$$

Exemple 7. On a mélangé 8 moles de SO_2 et 4 moles de O_2 dans un vase clos. La réaction se déroule à température constante. Au moment où l'équilibre est atteint, SO_2 a réagi à 80 %. Déterminer la pression du mélange gazeux à l'équilibre, étant donné que la pression initiale a été égale à 300 kPa.

Réponse. L'équation de cette réaction se présente comme suit:

$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftarrows 2SO_3\,(g)$$

Il est dit que SO_2 a réagi à 80 %, soit 6,4 moles. Il en reste donc 1,6 moles. D'après l'équation de la réaction, 1 mole de O_2 est consommée pour 2 moles de SO_2 en donnant 2 moles de SO_3. La réaction faisant intervenir 6,4 moles de SO_2, 3,2 moles de O_2 sont entrées en réaction et 6,4 moles de SO_3 se sont formées, en laissant intacte 4 — 3,2 = 0,8 mole de O_2.

Ainsi, avant que la réaction ne se produise, le nombre total de moles de gaz a été 8 + 4 = 12, alors qu'à l'équilibre il est égal à 1,6 + 0,8 + 6,4 = = 8,8 moles. En vase clos et à une température constante, la pression de tout mélange gazeux est proportionnelle à la quantité totale des gaz qui le composent. On peut donc déduire la pression à l'équilibre (P) de la proportion 12: 8,8 = = 300: P. D'où

$$P = 8{,}8 \cdot 300/12 = 220 \text{ kPa}$$

Exemple 8. A une température donnée, la constante de dissociation de l'iodure d'hydrogène en corps simples vaut $6{,}25 \cdot 10^{-2}$. Quel taux de dissociation présente HI à cette température?

Réponse. L'équation de la réaction de dissociation de HI est

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

Désignons la concentration initiale de HI par C (mol/l). Si, au moment ou l'équilibre est atteint, sur C moles d'hydrogène iodé x moles se trouvent dissociées, cela veut dire qu'il s'est formé, conformément à l'équation de la réaction, $0{,}5x$ moles de H_2 et $0{,}5x$ moles de I_2. Les concentrations équilibrées s'écrivent donc:

$$[HI] = (C - x) \text{ mol/l et } [H_2] = [I_2] = 0{,}5x \text{ mol/l}$$

Substituons ces valeurs dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction:

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}, \quad 6{,}25 \cdot 10^{-2} = \frac{0{,}5x \cdot 0{,}5x}{(C-x)^2}$$

Après avoir extrait la racine carrée des deux membres de l'équation, on a:

$$0{,}25 = 0{,}5x/(C - x)$$

D'où $x = 0{,}333C$.

Une fois l'équilibre établi, la dissociation a affecté 33,3 % de la quantité initiale de l'iodure d'hydrogène.

Lors d'une variation des conditions de la réaction (de la température, de la pression ou de la concentration d'une des espèces réagissantes), les vitesses des processus direct et inverse changent d'une façon non équivalente, l'équilibre chimique étant rompu. Etant donné qu'un des sens possibles de la réaction se trouve favorisé, le système passe à un autre état d'équilibre chimique qui diffère du précédent.

Ce passage d'un état d'équilibre à un autre équilibre est dit *déplacement de l'équilibre chimique*. Le sens de ce déplacement est régi par le *principe de Le Chatelier*:

Chaque fois qu'un système à l'état d'équilibre est soumis à une action extérieure, il s'y produit des processus tendant à déplacer l'équilibre dans le sens minimisant cette action extérieure.

Ainsi, toute élévation de la température provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction s'accompagnant d'absorption de chaleur (le système étant refroidi). En élevant la pression, on obtient un déplacement de l'équilibre dans le sens où le nombre total de moles de corps gazeux diminue (le système tendant à diminuer sa pression). Lorsqu'on élimine du système l'un des produits de la réaction, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction directe. Si on réduit la concentration d'un des corps de départ, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction inverse.

Exemple 9. Dans quel sens se déplacera l'équilibre dans les systèmes

$$a)\ CO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftarrows COCl_2\ (g)$$

$$b)\ H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftarrows 2HI\ (g)$$

si, en maintenant la même température, on augmente la pression en réduisant le volume du mélange gazeux?

Réponse. a) Au cours de la réaction directe le nombre total de moles de gaz diminue (la pression du système baisse). Selon le principe de Le Chatelier, l'élévation de la pression favorisera donc la réaction directe.

b) La réaction ne conduit à aucune variation du nombre de moles de gaz, la pression demeurant inchangée. Dans ce cas, le changement de pression ne provoquera pas le déplacement de l'équilibre.

La constante d'équilibre K_T d'une réaction chimique est liée à la variation standard d'énergie de Gibbs de cette réaction (ΔG_T°) par l'équation

$$\Delta G_T^\circ = -2{,}3\ RT \log K_T$$

A 298 K (25 °C), cette équation prend la forme

$$\Delta G_{298}^\circ = -5{,}69 \log K_{298}$$

où ΔG_{298}° est exprimé en kJ/mol.

Selon ces dernières équations, ΔG° n'est négative que si $\log K > 0$, soit $K > 1$. Cette grandeur est positive lorsque $\log K < 0$, soit $K < 1$. Cela veut dire que les valeurs négatives de ΔG° correspondent à un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction directe, le rendement de la réaction étant relativement important. Si la valeur de ΔG° est positive, l'équilibre se trouve déplacé vers la réaction inverse, le rendement de la réaction directe étant relativement petit. A ce propos, il convient de souligner que le signe de ΔG° n'indique la possibilité ou l'impossibilité d'une réaction que dans les conditions standards, lorsque tous les corps réagissants sont dans leurs états standards. Dans le cas général, c'est le signe de ΔG

et non pas de ΔG° qui détermine la possibilité (ou l'impossibilité) d'une réaction.

Exemple 10. En se référant aux données disponibles, trouver une valeur approchée de la température, à laquelle la constante d'équilibre de la réaction de formation du gaz à l'eau

$$\text{C (graphite)} + H_2O\ (g) \rightleftarrows CO\ (g) + H_2\ (g)$$

est égale à 1. Négliger l'effet de la température sur ΔH° et ΔS°.

Réponse. Il découle de l'équation

$$\Delta G^{\circ}_T = -2{,}3RT \log K_T$$

qu'à $K_T = 1$ l'énergie de Gibbs standard d'une réaction chimique est nulle. La relation

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T$$

montre qu'à la température correspondante $\Delta H^{\circ}_T = T\ \Delta S^{\circ}_T$. D'où

$$T = \Delta H^{\circ}_T/\Delta S^{\circ}_T.$$

On est autorisé à utiliser les valeurs de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} qui figurent dans le *Tableau 5* de l'*Annexe*:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{\text{form CO}} - \Delta H^{\circ}_{\text{form } H_2O} = -110{,}5 - (241{,}8) = 131{,}3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298\ CO} + S^{\circ}_{298\ H_2} - S^{\circ}_{298\ C} - S^{\circ}_{298\ H_2O} =$$

$$= 197{,}5 + 130{,}5 - 5{,}7 - 188{,}7 = 133{,}6 \text{ J/K} = 0{,}1336 \text{ kJ/K}$$

D'où l'on tire $T = 131{,}3/0{,}1336 = 983$ K.

Problèmes

325. Trouver la valeur de la constante de vitesse de la réaction $A + B \rightarrow AB$, sachant que la vitesse de cette réaction est égale à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/(l·mn) et que les concentrations des corps A et B valent respectivement 0,05 et 0,01 mol/l.

326. De combien de fois variera la vitesse de la réaction $2A + B \rightarrow A_2B$, si la concentration du corps A est doublée et celle du corps B réduite de moitié?

327. De combien de fois faut-il élever la concentration en corps B_2 du système $2A_2\ (g) + B_2\ (g) = 2A_2B\ (g)$ pour maintenir la même vitesse de la réaction directe après avoir réduit de 4 fois la concentration en corps A?

328. On a deux récipients de même volume. Dans le premier on a introduit 1 mole de gaz A et 2 moles de gaz B, dans le second 2 moles de gaz A et 1 mole de gaz B. La température est identique dans les deux récipients. Y aura-t-il une différence entre les vitesses de la réaction entre les gaz A et B dans ces récipients, si la vitesse de réaction est exprimée: a) par l'équation $v_1 = k_1\,[A]\,[B]$; b) par l'équation $v_2 = k_2\,[A]^2\,[B]$?

329. Quelque temps après le début de la réaction $3A + B \rightarrow 2C + D$, les concentrations des corps ont été les suivantes: [A] =

= 0,03 mol/l; [B] = 0,01 mol/l, [C] = 0,008 mol/l. Déterminer les concentrations initiales des corps A et B.

330. Dans le système

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

on a élevé les concentrations: celle de CO de 0,03 jusqu'à 0,12 mol/l et celle du chlore de 0,02 jusqu'à 0,06 mol/l. De combien de fois a augmenté la vitesse de la réaction directe?

331. La réaction entre les corps A et B s'écrit $A + 2B \rightarrow C$. Les concentrations initiales sont: $[A]_0 = 0{,}03$ mol/l, $[B]_0 = 0{,}05$ mol/l. La constante de vitesse de la réaction est égale à 0,4. Trouver la vitesse initiale de la réaction et sa vitesse au bout d'un certain temps, lorsque la concentration du corps A a diminué de 0,01 mol/l.

332. Comment changera la vitesse de la réaction

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

si: a) on multiplie par 3 la pression dans le système; b) on divise par 3 le volume du système; c) on multiplie par 3 la concentration de NO?

333. Deux réactions ont la même vitesse à 25 °C. Le coefficient de température de la vitesse de la première réaction vaut 2,0. Pour la deuxième, ce coefficient est égal à 2,5. Trouver le rapport des vitesses de ces réactions à 95 °C.

334. A quoi est égal le coefficient de température de la vitesse d'une réaction, si la vitesse de cette réaction augmente de 15,6 fois quand on élève la température de 30 degrés?

335. Le coefficient de température de la vitesse d'une réaction donnée est égal à 2,3. Par combien sera multipliée la vitesse de cette réaction, si on élève la température de 25 degrés?

336. A 150 °C. une certaine réaction s'achève au bout de 16 mn. En posant le coefficient de température de la vitesse de réaction égal à 2,5, calculer la durée de cette réaction, si elle est effectuée à: a) 200 °C; b) 80 °C.

337. Est-ce que la valeur de la constante de vitesse de réaction variera: a) si on remplace le catalyseur par un autre; b) si on change les concentrations des espèces réagissantes?

338. Est-ce que l'effet thermique d'une réaction dépend de son énergie d'activation? Donner une réponse argumentée.

339. La réaction directe étant exothermique, pour laquelle des réactions, directe ou inverse, l'énergie d'activation sera-t-elle plus élevée?

340. De combien de fois augmentera la vitesse d'une réaction se déroulant à 298 K, si on réduit de 4 kJ/mol son énergie d'activation?

341. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction dont la vitesse double, si la température monte de 290 jusqu'à 300 K ?

342. Quelle valeur a l'énergie d'activation de la réaction ayant à 300 K une vitesse 10 fois plus grande qu'à 280 K ?

343. L'énergie d'activation de la réaction

$$O_3(g) + NO(g) \rightarrow O_2(g) + NO_2(g)$$

s'élève à 10 kJ/mol. De combien de fois changera la vitesse de la réaction, la température étant portée de 27 jusqu'à 37 °C ?

344. Est-ce que le coefficient de température de la vitesse de réaction dépend de la valeur de l'énergie d'activation ? Donner une réponse argumentée.

345. Est-ce que la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction à catalyse hétérogène dépend de l'aire de la surface du catalyseur et de la structure de cette surface ?

346. La réaction

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$$

dégage de la chaleur. Pourtant, cette réaction ne se produit que si l'on a chauffé le mélange gazeux initial. Quelle est la raison de ce phénomène ?

347. Représenter de façon schématique le diagramme énergétique de la réaction exothermique $A + B \rightleftharpoons AB$. Dans laquelle des réactions, directe ou inverse, la constante de vitesse est-elle plus élevée ?

348. Schématiser le diagramme énergétique de la réaction

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \overset{k_3}{\longrightarrow} C,$$

étant donné que $k_1 > k_2 > k_3$ et que $\Delta H > 0$ pour la réaction entière.

349. Pourquoi dans la réaction en chaîne

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

la chaîne est-elle amorcée par le radical Cl · et non par le radical H · ?

350. La réaction

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

se déroule en vase clos à température constante. Les corps de départ ont été pris en quantités équivalentes. Au moment où l'équilibre est atteint, il ne reste que 50 % de la quantité initiale de CO. Déterminer la pression du mélange gazeux en équilibre, sachant que la pression initiale a été de 100 kPa (750 mm Hg).

351. Le système en équilibre

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

se trouve dans un vase clos. La constante d'équilibre est égale à l'unité. Déterminer : a) le pourcentage de CO_2 transformé en CO à une

température donnée, si on mélange 1 mole de CO_2 et 5 moles de H_2; b) le rapport volumique initial de CO_2 et H_2, étant donné que l'hydrogène réagit à 90 %, avant que l'équilibre ne s'installe.

352. A l'équilibre, le système

$$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g), \quad \Delta H^\circ = -92{,}4 \text{ kJ}$$

présente les concentrations suivantes des espèces concernées: $[N_2] = 3$ mol/l; $[H_2] = 9$ mol/l; $[NH_3] = 4$ mol/l. Déterminer: a) les concentrations initiales de H_2 et N_2; b) le sens du déplacement de l'équilibre, si on élève la température; c) le sens du déplacement de l'équilibre, si on réduit le volume du réacteur.

353. La constante d'équilibre de la réaction

$$FeO(c)+CO(g) \rightleftharpoons Fe(c)+CO_2(g)$$

vaut 0,5 à une certaine température. Trouver les concentrations équilibrées de CO et CO_2, leurs concentrations initiales étant: $[CO]_0 = 0{,}05$ mol/l, $[CO_2]_0 = 0{,}01$ mol/l.

354. Le système

$$H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

est parvenu à l'équilibre avec les concentrations suivantes:

$$[H_2]=0{,}025 \text{ mol/l}, \quad [I_2]=0{,}005 \text{ mol/l}, \quad [HI]=0{,}09 \text{ mol/l}$$

Déterminer les concentrations initiales de l'iode et de l'hydrogène.

355. A une température donnée, l'équilibre dans le système

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO+O_2$$

s'est établi au niveau des concentrations: $[NO_2] = 0{,}006$ mol/l, $[NO] = 0{,}024$ mol/l. Trouver la constante d'équilibre de la réaction et la concentration initiale de NO_2.

356. A une température donnée, la réaction

$$H_2(g)+Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

se caractérise par $K = 1$. Déterminer la composition centésimale (en volume) du mélange réactionnel en équilibre, étant donné que le mélange initial a contenu 3 moles de H_2 pour 2 moles de Br_2.

357. La constante d'équilibre de la réaction $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ est égale à l'unité. Quel taux du corps A subira la transformation, si on mélange 3 moles de corps A à 5 moles de corps B?

358. Après avoir mélangé deux gaz A et B, on voit le système $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ parvenir à l'équilibre avec les concentrations suivantes: $[B] = 0{,}05$ mol/l, $[C] = 0{,}02$ mol/l. La constante d'équilibre de la réaction vaut $4 \cdot 10^{-2}$. Trouver les concentrations de départ des corps A et B.

359. Trouver la constante d'équilibre de la réaction $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, sachant que la concentration initiale de N_2O_4 a été

0,08 mol/l et que ce corps s'est dissocié à 50 % avant que l'équilibre s'installe.

360. La réaction $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ se déroule en vase clos. Sa constante d'équilibre est égale à 0,04 et la concentration équilibrée du corps B s'élève à 0,02 mol/l. Trouver la concentration initiale du corps AB. A combien de pour cent le corps AB s'est-il décomposé ?

361. La constante d'équilibre de la réaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ vaut 1. La concentration de départ $[A]_0 = 0{,}02$ mol/l. Quel pourcentage du corps A subit la transformation, étant donné que les concentrations initiales $[B]_0$ sont égales à 0,02, 0,1 et 0,2 mol/l?

362. Le système

$$C\ (\text{graphite}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g), \qquad \Delta H^\circ = 172{,}5\ \text{kJ}$$

est en équilibre. Indiquer: a) comment changera la teneur en CO du mélange en équilibre, si on élève la température à pression constante? Si on fait monter la pression totale à température constante? b) est-ce que la constante d'équilibre changera, si on augmente la pression totale en maintenant la même température? Si on fait monter la température? Si on introduit un catalyseur?

363. Dans quel sens se déplaceront les équilibres

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g), \qquad \Delta H^\circ = -566\ \text{kJ}$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g), \qquad \Delta H^\circ = 180\ \text{kJ}$$

a) si la température baisse? b) si la pression monte?

364. Quel effet produira sur l'équilibre des réactions suivantes:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g), \qquad \Delta H^\circ = -483{,}6\ \text{kJ}$$

$$CaCO_3(c) \rightleftharpoons CaO(c) + CO_2(g), \qquad \Delta H^\circ = 179\ \text{kJ}$$

a) une élévation de la pression ; b) une élévation de la température?

365. Indiquer les variations des concentrations des corps réagissants permettant de déplacer vers la droite l'équilibre de la réaction

$$CO_2(g) + C\ (\text{graphite}) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

366. Dans quel sens se déplacera l'équilibre de la réaction $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$, si on double la pression et qu'on élève en même temps la température de 10 degrés? Les coefficients de température des vitesses des réactions directe et inverse valent respectivement 2 et 3. Quel est le signe de ΔH° de cette réaction?

367. En se référant aux données des tables, calculer les constantes d'équilibre des réactions ci-dessous à 298 et à 1000 K:

a) $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

b) $CO_2(g) + C\ (\text{graphite}) \rightleftharpoons 2CO(g)$

c) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

On négligera les variations de ΔH° et ΔS° en fonction de la température.

368. Calculer la température à laquelle la constante d'équilibre de la réaction $2NO_2$ (g) $\rightleftharpoons$ N_2O_4 (g) est égale à l'unité. Négliger les variations de $\Delta H°$ et $\Delta S°$ en fonction de la température. Dans quel sens se déplacera l'équilibre à une température inférieure à la température trouvée?

369. En posant que $\Delta H°$ et $\Delta S°$ de la réaction

$$4HCl(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+2Cl_2(g)$$

ne dépendent pas de la température, trouver la température à laquelle la constante d'équilibre de cette réaction est égale à l'unité.

370. La variation standard d'énergie de Gibbs pour la réaction $A + B \rightleftharpoons AB$ à 298 K vaut −8 kJ/mol. Les concentrations initiales $[A]_0 = [B]_0 = 1$ mol/l. Trouver la constante d'équilibre de la réaction et les concentrations équilibrées des corps A, B et AB.

371. Pourquoi y a-t-il de nombreux cas où la réaction ne se produit pratiquement pas, bien que $\Delta G°$ de la réaction soit négative? Par quels moyens peut-on assurer, dans ces cas-là, le déroulement de la réaction?

372. Pour la réaction A_2 (g) + B_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2AB (g), la valeur de $\Delta G°$ est positive dans un certain intervalle de températures. Est-ce que cela veut dire que le corps AB ne peut être obtenu par l'interaction directe de A_2 et B_2 dans cet intervalle de températures? Donner une réponse argumentée.

Questions pour l'autocontrôle

373. Comment variera la vitesse de la réaction

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

si on réduit de moitié le volume du récipient de réaction: a) elle diminuera de 4 fois; b) elle diminuera de 8 fois; c) elle augmentera de 4 fois; 4) elle augmentera de 8 fois?

374. A quoi est due l'augmentation de la vitesse de réaction lorsqu'un catalyseur est introduit dans le système: a) à la décroissance de l'énergie d'activation; b) à la croissance de l'énergie cinétique moyenne des molécules; c) à l'accroissement du nombre de chocs; c) à l'augmentation du nombre de molécules activées?

375. Lesquels des effets ci-après provoqueront la variation de la constante de vitesse de réaction: a) variation de la pression; b) variation de la température; c) variation du volume du réacteur; d) introduction d'un catalyseur dans le système; e) variation de la concentration des espèces en réaction?

376. Quel effet exerce l'agitation sur la vitesse d'une réaction chimique hétérogène: a) la vitesse de réaction augmente dans tous les cas; b) la vitesse de réaction n'augmente que dans certains cas; c) la vitesse de réaction n'en est pas modifiée?

377. La cause principale de l'augmentation de la vitesse de réaction avec la température est : a) l'accroissement de l'énergie cinétique moyenne des molécules ; b) l'accroissement du nombre de molécules activées ; c) la croissance du nombre de chocs.

378. La constante de vitesse d'une réaction donnée vaut 10^{-4} mn^{-1} à 20 °C et $8 \cdot 10^{-4}$ mn^{-1} à 50 °C. A quoi est égal le coefficient de température de la vitesse de réaction : a) à 2 ; b) à 3 ; c) à 4 ?

379. Quelles sont les réactions dont la vitesse croît avec la température : a) toutes les réactions ; b) les réactions libérant de l'énergie ; c) les réactions absorbant de l'énergie ?

380. Si la constante de vitesse d'une réaction (k') est supérieure à celle d'une autre (k''), par quelle relation sont liées les énergies d'activation de ces deux réactions : a) $E'_a > E''_a$; b) $E'_a < E''_a$; c) impossible de le savoir ?

381. Lesquels des effets énumérés feront varier la constante d'équilibre d'une réaction chimique : a) variation de la pression ; b) variation de la température ; c) remplacement du catalyseur ; d) changement de concentrations des espèces réagissantes ?

382. Si on réduit de moitié le volume d'un récipient de réaction clos renfermant le système en équilibre

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g):$$

a) les vitesses des réactions directe et inverse demeureront égales ; b) la vitesse de la réaction directe deviendra 2 fois plus élevée que celle de la réaction inverse ; c) l'équilibre ne se déplacera pas ; d) l'équilibre se déplacera à droite ; e) l'équilibre se déplacera à gauche ?

383. Quels effets sur le système

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

déplaceront l'équilibre vers la gauche : a) augmentation de la concentration de O_2 ; b) augmentation de la concentration de Cl_2 ; c) élévation de la pression ; d) augmentation du volume du réacteur ?

384. Dans quel sens se déplacera l'équilibre du système

$$4Fe(c) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Fe_2O_3(c)$$

avec l'accroissement de la pression : a) vers la réaction directe ; b) vers la réaction inverse ; c) l'équilibre ne sera pas affecté ?

385. Comment peut-on agir sur le système $A(g) + B(g) \rightleftharpoons AB(g)$ afin d'augmenter la concentration équilibrée du produit AB, si $\Delta H°$ de la réaction est négative : a) en introduisant un catalyseur ; b) en élevant la température ; c) en abaissant la température ; d) en introduisant une quantité supplémentaire de corps B dans le réacteur ?

386. Pour une certaine réaction $\Delta G° < 0$. Lesquelles des affirmations ci-dessous sont valables : a) la constante d'équilibre de la

réaction est supérieure à l'unité; b) la constante d'équilibre de la réaction est inférieure à l'unité; c) les corps de départ prédominent dans le système en équilibre; d) les produits de la réaction prédominent dans le système en équilibre?

387. Dans une réaction spontanée $\Delta S^\circ < 0$. Comment variera la constante d'équilibre, si on élève la température: a) elle augmentera; b) elle diminuera; c) les données du problème ne permettent pas d'en juger?

388. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + {}^1/_2O_2(g)$$

augmente avec la température. Quel est le signe de ΔH°_{298} de cette réaction: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$; c) impossible de déterminer d'après les données du problème?

389. Pour une certaine réaction, $\Delta G^\circ > 0$. Choisir les assertions valables: a) $K > 1$; b) $K < 1$; c) dans le système en équilibre on voit prédominer les produits de la réaction; d) dans le système en équilibre on voit prédominer les corps de départ.

390. La constante d'équilibre d'une réaction donnée vaut $5\cdot10^{-3}$ à 293 K et $2\cdot10^{-6}$ à 1000 K. Quel signe a ΔH° de cette réaction: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$?

CHAPITRE VI

SOLUTIONS

1. Expression de la teneur de la solution en soluté. Solubilité

On exprime la *teneur d'une solution en soluté* (corps dissous) soit à l'aide d'unités sans dimension (fraction ou pourcentage), soit à l'aide de quantités dimensionnelles dites *concentrations*. La chimie utilise le plus fréquemment les procédés suivants d'expression de la teneur de la solution en soluté.

Procédé d'expression	Définition
Concentration en pour cent de masse ou titre (C)	Pourcentage de la masse du soluté par rapport à la masse totale de la solution. Par exemple, C = 9,25 % (en masse)
Fraction molaire (N_i)	Rapport de la quantité du soluté (ou du solvant) à la somme des quantités de tous les corps contenus dans la solution. Ainsi, dans un système comportant un solvant et un soluté la fraction mo-

	laire de ce dernier (N_2) s'écrit: $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ et la fraction molaire du solvant: $N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ n_1 et n_2 étant respectivement la quantité du solvant et la quantité du corps dissous
Concentration molaire ou molarité (C_M ou M)	Rapport de la quantité du soluté au volume de la solution. Par exemple, solution 1,5 M ou C_M = 1,5 mol/l
Concentration molale ou molalité (m)	Rapport de la quantité du corps dissous à la masse du solvant. Par exemple, m = 1,5 mol/kg de H_2O
Concentration équivalente ou normalité (C_n ou N)	Rapport du nombre d'équivalents du corps dissous au volume de la solution. Par exemple, solution 0,75 N ou C_n = 0,75 mol/l

Exemple 1. On a dissous 50 g de cristallohydrate $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dans 250 g d'eau. Calculer le pourcentage en masse du cristallohydrate et du sulfate de fer (II) anhydre dans cette solution.

Réponse. La masse de la solution est égale à 300 g. Le pourcentage en masse du cristallohydrate est déduit de la proportion:

300 g de solution — 100 %
50 g de cristallohydrate — x %

$$x = 50 \cdot 100/300 = 16,7\ \%$$

Maintenant on trouve la masse du sel anhydre dans 50 g de cristallohydrate. La masse molaire de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vaut 278 g/mol et celle de $FeSO_4$ 152 g/mol. Pour trouver la quantité de $FeSO_4$ contenue dans 50 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, on écrit la proportion

$$278 : 152 = 50 : x, \quad x = 50 \cdot 152/278 = 27,4 \text{ g}$$

D'où le taux en masse du sel anhydre dans 300 g de solution:

$$C = 27,4 \cdot 100/300 = 9,1\ \%$$

Exemple 2. Trouver les masses de l'eau et du vitriol bleu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, nécessaires pour préparer un litre de solution contenant 8 % (en masse) de sel anhydre. La densité de la solution à 8 % de $CuSO_4$ est égale à 1,084 g/mol.

Réponse. La masse d'un litre de solution obtenue s'élèvera à 1,084·1000 = = 1084 g. Cette solution doit contenir 8 % de sel anhydre, soit 1084·0,08 = = 86,7 g. La masse de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (dont la masse molaire est 249,7 g/mol) renfermant 86,7 g de sel anhydre (masse molaire 159,6 g/mol) est tirée de la proportion

$$249,7 : 159,6 = x : 86,7, \quad x = 249,7 \cdot 86,7/159,6 = 135,6 \text{ g}$$

La masse d'eau nécessaire pour préparer la solution est égale à 1084 — — 135,6 = 948,4 g.

Exemple 3. Quel volume d'acide sulfurique à 96 % (en masse), de densité ρ = 1,84 g/ml, et quelle masse d'eau faut-il prendre pour préparer 100 ml de solution à 15 % (en masse) de H_2SO_4 (ρ = 1,10 g/ml).

Réponse. On trouve la masse de 100 ml de solution à 15 % de H_2SO_4: 100 × × 1,10 = 110 g. La masse de H_2SO_4 contenue dans 110 g de cette solution est égale à 15·110/100 = 16,5 g.

Maintenant, il s'agit de déterminer le volume de la solution à 96 % contenant 16,5 g de H_2SO_4. 1 ml de solution de masse 1,84 g renferme $1,84 \cdot 0,96 = 1,77$ g de H_2SO_4. Le volume cherché de la solution initiale de H_2SO_4 est donc $16,5/1,77 = 9,32$ ml.

Ainsi, pour préparer 100 ml de solution à 15 % de H_2SO_4 il faut 9,32 ml de solution à 96 % de H_2SO_4 et $110 - 16,5 = 93,5$ g de H_2O.

Exemple 4. Quelle masse d'eau faut-il ajouter à 200 ml de solution à 30 % (en masse) de NaOH ($\rho = 1,33$ g/ml) pour obtenir une solution à 10 % d'alcali?

Réponse. La masse de 200 ml de solution initiale de NaOH est égale à $200 \times 1,33 = 266$ g. Cette solution renferme 30 % de NaOH, soit $266 \cdot 0,3 = 79,8$ g. Il est stipulé que cette masse constitue 10 % de la masse totale de la solution diluée. Alors, la masse de la solution obtenue est égale à $(79,8/10) \cdot 100 = 798$ g. Il faut donc ajouter à la solution de départ $798 - 266 = 532$ g d'eau.

Exemple 5. Déterminer la molalité et la fraction molaire du soluté pour la solution à 67 % (en masse) de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Réponse. Nous tirerons la masse du saccharose contenu dans 1000 g d'eau de la proportion

$$1000 : 33 = x : 67, \quad x = 67 \cdot 1000/33 = 2030 \text{ g}$$

La masse molaire du saccharose étant égale à 342 g/mol, la molalité $m = 2030/342 = 5,96$ mol/kg.

La fraction molaire du soluté $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. 100 g de solution renferment 67 g de saccharose et 33 g d'eau, d'où $n_1 = 33/18 = 1,83$ moles et $n_2 = 67/342 = 0,196$ mole. On a donc

$$N_2 = 0,196/(1,83 + 0,196) = 0,097$$

Exemple 6. Trouver la molalité, la normalité et la molarité de la solution à 15 % (en masse) de H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ g/ml).

Réponse. Afin de calculer la molalité, trouvons d'abord la masse de l'acide sulfurique par 100 g d'eau:

$$1000 : 85 = x : 15, \quad x = 15 \cdot 1000/85 = 176,5 \text{ g}$$

La masse molaire de H_2SO_4 vaut 98 g/mol. On a donc $m = 176,5/98 = 1,80$ mol/kg.

Pour calculer la normalité et la molarité de la solution, on trouve la masse de l'acide sulfurique contenu dans 1000 ml (soit dans $1000 \cdot 1,1 = 1100$ g) de solution:

$$1100 : 100 = y : 15, \quad y = 1100 \cdot 15/100 = 165 \text{ g}$$

La masse équivalente de l'acide sulfurique est égale à 49 g/mol. Par conséquent, $C_n = 165/49 = 3,37$ N et $C_m = 165/98 = 1,68$ mol/l.

Exemple 7. Quels volumes de solutions 2 et 6 M de HCl faut-il mélanger pour préparer 500 ml de solution 3 M? Négliger la variation du volume lors du mélange.

Réponse. 500 ml de solution 3 M renferment $0,5 \cdot 3 = 1,5$ moles de HCl. Désignons par x le volume cherché de la solution 6 M, alors le volume nécessaire de la solution 2 M s'écrira $(0,5 - x)$ l. Dans xl de solution 6 M, il y a $6x$ moles de HCl et dans $(0,5 - x)$ l de solution 2 M 2 $(0,5 - x)$ moles de HCl. Comme la quantité totale de HCl en solution doit être égale à 1,5 moles, on peut écrire:

$$6x + 2\,(0,5 - x) = 1,5, \quad x = 0,125 \text{ l.}$$

Pour préparer la solution cherchée, il faut donc prendre 125 ml de solution 6 M et 375 ml de solution 2 M de HCl.

Exemple 8. On a dû ajouter 14 ml de solution alcaline 0,3 N pour neutraliser 42 ml de H_2SO_4. Déterminer la molarité de la solution de H_2SO_4.

Réponse. Comme tous les corps interagissent en quant'tés équivalentes, on peut écrire:

$$C_{n,\text{ac}} v_{\text{ac}} = C_{n,\text{al}} a_{\text{al}}$$

où $C_{n,\text{ac}}$ et $C_{n,\text{al}}$ sont respectivement les normalités de l'acide et de l'alcali, v_{ac} et v_{al} étant les volumes correspondants.

Par conséquent,

$$C_{n,\text{ac}} \cdot 42 = 14 \cdot 0,3, \quad C_{n,\text{ac}} = 14 \cdot 0,3/42 = 0,1$$

soit la concentration de l'acide est égale à 0,1 N. L'équivalent de l'acide sulfurique vaut 0,5 mole. On en tire la molarité de l'acide: $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ mol/l.

On mesure la *solubilité* d'un corps par la quantité de ce corps contenue dans sa solution saturée. Usuellement, la solubilité des solides et des liquides est exprimée à l'aide du *coefficient de solubilité* qui est la masse du corps se dissolvant, dans des conditions données, dans 100 g de solvant en formant une solution saturée.

On exprime souvent la solubilité des gaz à l'aide du *coefficient d'absorption* qui est le volume du gaz se dissolvant dans un volume de solvant en formant une solution saturée.

Selon la *loi de Henry*,

La masse d'un gaz qui se dissout à température constante dans un volume donné d'un liquide est proportionnelle à la pression partielle du gaz.

Il s'ensuit que le volume du gaz qui se dissout (et, donc, son coefficient d'absorption), ne dépend pas de la pression partielle du gaz à une température donnée.

Exemple 9. A 60 °C, la solution saturée de KNO_3 contient 52,4 % (en masse) du sel. Trouver le coefficient de solubilité du sel à cette température.

Réponse. Le coefficient de solubilité est tiré de la proportion

47,6 g de H_2O correspondent à 52,4 g de KNO_3

100 g de H_2O » à x g de KNO_3

$$x = 100 \cdot 52,4/47,6 = 110 \text{ g}$$

La solubilité de KNO_3 à 60 °C est donc égale à 110 g dans 100 g de H_2O.

Exemple 10. Lorsqu'on avait refroidi 300 g d'une solution à 15 % (en masse), une partie du soluté a précipité et la concentration de la solution est devenue égale à 8 %. Quelle est la masse du corps ayant précipité?

Réponse. 300 g de solution à 15 % renferment 45 g de soluté et 255 g de solvant. Au cours du refroidissement, la quantité du solvant n'a pas varié. La masse du soluté contenu dans 255 g de solvant peut être déduite de la proportion

92 g de solvant contiennent 8 g de soluté

255 g » » x g »

$$x = 8 \cdot 255/92 = 22,2 \text{ g}$$

Ainsi, la masse du corps dissous ayant précipité lors du refroidissement est égale à $45 - 22,2 = 22,8$ g.

Exemple 11. Les coefficients d'absorption de l'oxygène et de l'azote à 0 °C valent respectivement 0,049 et 0,23. Le mélange gazeux renfermant 20 % (en volume) de O_2 et 80 % (en volume) de N_2 a été agité avec de l'eau à 0 °C

jusqu'à ce que la solution devienne saturée. Trouver les pourcentages en volume des gaz dissous dans l'eau.

Réponse. Selon les données du problème, 1 l d'eau dissout 49 ml de O_2 et 23 ml de N_2. Mais il est impossible de comparer ces volumes d'une façon directe, car les pressions partielles des gaz dissous sont différentes: elles valent respectivement 0,2 et 0,8 de la pression totale du mélange gazeux. En posant cette pression totale égale à l'unité, on peut y rapporter les volumes de l'oxygène et de l'azote dissous: $49 \cdot 0,2 = 9,8$ ml de O_2 et $23 \cdot 0,8 = 18,4$ ml de N_2. Le volume total des gaz dissous est donc $9,8 + 18,4 = 28,2$ ml.

On trouve les pourcentages de chaque gaz:

$$9,8 \cdot 100/28,2 = 35\ \%\ \text{(en volume) de } O_2 \text{ et}$$

$$18,4 \cdot 100/28,2 = 65\ \%\ \text{(en volume) de } N_2$$

Problèmes

391. Trouver le pourcentage en masse du glucose dans une solution renfermant 280 g d'eau et 40 g de glucose.

392. Combien de grammes de Na_2SO_3 faut-il pour préparer 5 l de solution à 8 % (en masse) ($\rho = 1,075$ g/ml)?

393. Un millilitre d'une solution à 25 % (en masse) contient 0,458 g de soluté. Quelle est la densité de cette solution?

394. En soumettant à l'évaporation 400 g de solution à 50 % (en masse) de H_2SO_4, on en a éliminé 100 g d'eau. Quel est le pourcentage en masse de H_2SO_4 dans la solution restante?

395. A 25 °C, la solubilité de NaCl est égale à 36,0 g dans 100 g d'eau. Trouver le pourcentage en masse de NaCl dans une solution saturée.

396. Combien de grammes de solution à 30 % (en masse) de NaCl faut-il ajouter à 300 g d'eau pour obtenir une solution titrant 10 % du sel?

397. Dans quelle masse d'eau faut-il dissoudre 67,2 l de HCl (volume mesuré dans les conditions normales) pour obtenir une solution à 9 % (en masse) de HCl?

398. De quelle masse de solution à 20 % (en masse) de KOH faut-il additionner 1 kg de solution à 50 % (en masse) pour obtenir une solution à 25 %?

399. Trouver le pourcentage en masse d'un corps donné dans une solution préparée en mélangeant 300 g de solution à 25 % et 400 g de solution à 40 % (en masse) de ce corps.

400. 50 g de corps dissous ont précipité de 400 g de solution à 20 % (en masse) après refroidissement. Quel est le pourcentage en masse de ce corps dans la solution restante?

401. Quel volume d'eau faut-il ajouter à 100 ml de solution à 20 % (en masse) de H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ g/ml) pour obtenir une solution à 5 %?

402. 500 ml d'acide nitrique à 32 % (en masse) ($\rho = 1,20$ g/ml) ont été additionnés d'un litre d'eau. Quel est le pourcentage en masse de HNO_3 dans la solution ainsi préparée?

403. Jusqu'à quel volume faut-il diluer 500 ml de solution à 20 % (en masse) de NaCl ($\rho = 1{,}152$ g/ml), si l'on veut obtenir une solution à 4,5 % ($\rho = 1{,}029$ g/ml)?

404. Trouver le pourcentage en masse de l'acide nitrique dans une solution dont un litre renferme 224 g de HNO_3 ($\rho = 1{,}12$ g/ml).

405. La densité de la solution à 26 % (en masse) de KOH est égale à 1,24 g/ml. Combien de moles de KOH y a-t-il dans 5 l de cette solution?

406. On a pris 400 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ pour préparer de la solution à 5 % (en masse) de $MgSO_4$. Trouver la masse de la solution obtenue.

407. Combien de moles de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ doit-on mélanger à 100 moles d'eau pour préparer de la solution à 10 % (en masse) de $MgSO_4$?

408. Déterminer le pourcentage en masse de $CuSO_4$ dans une solution obtenue en dissolvant 50 g de vitriol bleu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 450 g d'eau.

409. Dans quelle masse d'eau faut-il dissoudre 25 g de $CuSO_4 \times \times 5H_2O$ pour obtenir une solution à 8 % (en masse) de $CuSO_4$?

410. Combien de grammes de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ doit-on dissoudre dans 800 g d'eau, si l'on veut obtenir une solution à 10 % (en masse) de Na_2SO_4?

411. Combien de grammes de solution à 2 % (en masse) de $AgNO_3$ obtient-on en faisant agir 14,35 g de AgCl précipité sur l'excès de NaCl?

412. Combien de litres de NH_3 (volume mesuré dans les conditions normales) doit-on dissoudre dans 200 g de solution à 10 % (en masse) de NH_4OH pour avoir une solution à 15 % de NH_4OH?

413. Combien de grammes de SO_3 doit-on dissoudre dans 400 g de H_2O pour obtenir une solution à 15 % (en masse) de H_2SO_4?

414. Trouver la masse de $NaNO_3$ nécessaire pour préparer 300 ml de sa solution 0,2 *M*.

415. Combien de grammes de Na_2CO_3 y a-t-il dans 500 ml de sa solution 0,25 *N*?

416. Dans quel volume de solution 0,1 *N* y a-t-il 8 g de $CuSO_4$?

417. Il a fallu 12 ml de solution d'un acide pour neutraliser 30 ml de solution 0,1 *N* d'un alcali. Déterminer la normalité de l'acide.

418. Trouver la molarité d'une solution à 36,2 % (en masse) de HCl dont la densité est 1,18 g/ml.

419. Calculer le volume de solution 1 *M* et le volume de solution 1 *N* qui contient 114 g de $Al_2(SO_4)_3$.

420. La solubilité du chlorure de cadmium à 20 °C est égale à 114,1 g dans 100 g d'eau. Calculer le pourcentage en masse et la molalité de $CdCl_2$ dans sa solution saturée.

421. Combien de millilitres de solution à 96 % (en masse) de

H_2SO_4 (ρ = 1,84 g/ml) faut-il prendre pour préparer 1 l de solution 0,25 *N* ?

422. Combien de millilitres de solution 0,5 *M* de H_2SO_4 peut-on préparer à partir de 15 ml de solution 2,5 *M* ?

423. Quel volume de solution 0,1 *M* de H_3PO_4 peut-on préparer à partir de 75 ml de solution 0,75 *N* ?

424. Quel volume de solution 6.0 *M* de HCl doit-on prendre pour préparer 25 ml de solution 2.5 *M* de HCl ?

425. La solution à 40 % (en masse) de HNO_3 a une densité de 1,25 g/ml. Calculer la molarité et la molalité de cette solution.

426. Calculer le pourcentage en masse de l'hydroxyde de sodium dans une solution 9,28 *N* de NaOH (ρ = 1,310 g/ml).

427. Calculer les fractions molaires de l'alcool et de l'eau dans une solution à 96 % (en masse) d'éthanol.

428. On a dissous 666 g de KOH dans 1 kg d'eau. Trouver : a) le pourcentage en masse de KOH ; b) la molarité ; c) la molalité ; d) les fractions molaires de l'alcali et de l'eau.

429. La densité d'une solution à 15 % (en masse) de H_2SO_4 est égale à 1,105 g/ml. Calculer : a) la normalité ; b) la molarité ; c) la molalité de la solution.

430. La solution à 9 % (en masse) de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ a une densité de 1,035 g/ml. Calculer : a) la concentration du saccharose en g/l ; b) la molarité ; c) la molalité de la solution.

431. Trouver la masse d'eau nécessaire pour préparer une solution de chlorure de sodium contenant 1.50 moles de NaCl par 1000 g de H_2O, étant donné qu'on dispose de 10 g de NaCl.

432. Quel volume de solution 2 *N* de H_2SO_4 faut-il prendre pour préparer 500 ml de solution 0.5 *N* ?

433. Quel volume de solution 0.05 *N* peut-on préparer à partir de 100 ml de solution 1 *N* ?

434. Quel volume de solution 2 *M* de Na_2CO_3 doit-on prendre afin de préparer 1 l de solution 0,25 *N* ?

435. Combien de millilitres d'acide chlorhydrique concentré (ρ = 1,19 g/ml) renfermant 38 % (en masse) de HCl faut-il prendre pour préparer 1 l de solution 2 *N* ?

436. 100 ml d'acide sulfurique à 96 % (en masse), de densité 1,84 g/ml, ont été additionnés de 400 ml d'eau. La densité de la solution obtenue est égale à 1.220 g/ml. Calculer la concentration équivalente de la solution et le pourcentage en masse de H_2SO_4.

437. Calculer la normalité de l'acide chlorhydrique concentré (de densité 1,18 g/ml) qui contient 36.5 % (en masse) de HCl.

438. Quel volume d'acide sulfurique à 10 % (en masse) (ρ = = 1,07 g/ml) est-il nécessaire pour neutraliser une solution qui renferme 16,0 g de NaOH ?

439. On a une solution dont 1 l contient 18.9 g de HNO_3 et une autre solution qui renferme 3,2 g de NaOH par litre. Dans quel rap-

port volumique faut-il mélanger ces deux solutions, si l'on veut obtenir une solution neutre?

440. Quel volume de solution 0,2 *N* d'un alcali est-il nécessaire pour faire précipiter sous forme de $Fe(OH)_3$ tout le fer contenu dans 100 ml de solution 0,5 *N* de $FeCl_3$?

441. Combien de grammes de $CaCO_3$ précipiteront-ils, si l'on additionne 400 ml de solution 0,5 *N* de $CaCl_2$ d'un excès de solution de carbonate de sodium?

442. Pour neutraliser 20 ml de solution 0,1 *N* d'un acide, il a fallu 8 ml de solution de NaOH. Combien de grammes de NaOH y a-t-il dans un litre de cette solution?

443. La neutralisation de 40 ml de solution d'un alcali a consommé 24 ml de solution 0,5 *N* de H_2SO_4. Quel volume de solution 0,5 *N* de HCl serait-il nécessaire dans le même cas?

444. Pour neutraliser une solution renfermant 2,25 g d'un acide, on a utilisé 25 ml de solution 2 *N* d'un alcali. Déterminer la masse équivalente de l'acide.

445. 24 ml de solution 0,25 *N* d'un acide neutralisent 20 ml d'une solution renfermant dans un litre 12 g d'un alcali. Calculer la masse équivalente de l'alcali.

446. Quel volume de solution à 15 % (en masse) de H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ g/ml) faut-il pour la dissolution complète de 24,3 g de Mg? De 27,0 g de Al?

447. Pour faire précipiter la totalité de $BaSO_4$ à partir de 100 g de solution à 15 % (en masse) de $BaCl_2$, il a fallu utiliser 14,4 ml de H_2SO_4. Trouver la normalité de la solution de H_2SO_4.

448. On a dissous 300 g de NH_4Cl dans 500 g d'eau à chaud. Quelle masse de NH_4Cl précipitera-t-elle de la solution refroidie jusqu'à 50 °C, si la solubilité de NH_4Cl à cette température est égale à 50 g dans 100 g d'eau?

449. Le chlorate de potassium se dissout dans l'eau à raison de 30,2 g par 100 g d'eau à 70 °C et de 10,1 g par 100 g d'eau à 30 °C. Combien de grammes de chlorate de potassium précipiteront-ils de 70 g de solution saturée à 70 °C, si cette solution est refroidie jusqu'à 30 °C?

450. Le coefficient de solubilité d'un des sulfates de cuivre vaut, à 30 °C, 25 g par 100 g de H_2O. Est-ce que la solution à 18 % de ce sel sera saturée à cette température?

451. Combien de grammes de nitrate de potassium cristalliseront-ils à partir de 105 g de solution saturée à 60 °C, si on la refroidit jusqu'à 0 °C? Les coefficients de solubilité du sel à ces deux températures sont respectivement 110 et 13 g dans 100 g d'eau.

452. Un litre d'eau est saturé en CO_2 à 0 °C sous une pression de 506,6 kPa (3800 mm Hg). Quel volume occupera le gaz dissous, si on le dégage de l'eau et qu'on le ramène aux conditions normales? La solubilité de CO_2 à 0 °C est égale à 171 ml dans 100 ml de H_2O.

453. A 20 °C, l'ammoniac a une solubilité de 702 ml dans 1 ml d'eau. Trouver le pourcentage en masse de l'ammoniac dans sa solution saturée. Poser la pression partielle de NH_3 égale à la pression atmosphérique normale.

454. H_2S se dissout dans l'eau à raison de 4,62 l par litre de H_2O (à 0 °C). Sous quelle pression faut-il dissoudre H_2S pour obtenir une solution à 5 % (en masse)?

455. En admettant que l'air atmosphérique contient 21 % (en volume) de O_2 et 79 % (en volume) de N_2, calculer la composition centésimale (en volume) de l'air dégagé de l'eau ayant une température de 20 °C. A cette température, le coefficient de solubilité vaut 0,031 pour l'oxygène et 0,0154 pour l'azote.

456. Un mélange gazeux comportant 40 % (en volume) de N_2O et 60 % (en volume) de NO a été dissous à 17 °C et sous une pression constante dans l'eau jusqu'à la saturation complète de cette dernière. Calculer la composition centésimale (en volume) du mélange gazeux après son dégagement de l'eau, étant donné que les coefficients d'absorption de N_2O et NO valent respectivement 0,690 et 0,050 à 17 °C.

457. Le coefficient d'absorption de CO_2 à 0 °C est égal à 1,71. Sous quelle pression la solubilité de CO_2 dans l'eau atteindra, à la même température, 16 g/l?

2. Effets énergétiques lors de la dissolution

On appelle *enthalpie de dissolution* d'un corps la variation d'enthalpie lors de la dissolution d'une mole de ce corps dans un solvant donné.

Il faut savoir que l'enthalpie de dissolution dépend de la température et de la quantité du solvant utilisé. Les valeurs figurant dans ce paragraphe se rapportent, s'il n'est pas spécifié autrement, à la température ordinaire (18 à 20 °C) et aux solutions diluées (400 à 800 moles d'eau par mole de soluté).

Exemple 1. Au cours de la dissolution de 10 g de chlorure d'ammonium dans 233 g d'eau, la température a baissé de 2,80 degrés. Déterminer l'enthalpie de dissolution de NH_4Cl.

Réponse. La dissolution de la quantité prise de sel conduit à une solution assez diluée dont la chaleur spécifique (c) peut être posée égale à celle de l'eau, soit 4,18 J/(g·K). La masse totale de la solution (m) est égale à 243 g. La baisse de température (Δt) nous permet de trouver la quantité de chaleur absorbée:

$$Q = cm\ \Delta t = 4{,}18 \cdot 243\,(-2{,}80) = -2844\ \text{J} \approx -2{,}84\ \text{kJ}$$

A la dissolution de 10 g de sel correspond donc une variation d'enthalpie de 2,84 kJ. La masse molaire de NH_4Cl est égale à 53,5 g/mol. D'où l'enthalpie de dissolution du sel:

$$\Delta H = 2{,}84 \cdot 53{,}5/10 = 15{,}2\ \text{kJ/mol}$$

Exemple 2. La dissolution dans l'eau de 10 g de chlorure de calcium anhydre a libéré 6,82 kJ et la dissolution dans l'eau de 10 g de cristallohydrate $CaCl_2$ ×

$\times$ $6H_2O$ a absorbé 0,87 kJ. Calculer l'enthalpie de formation du cristallohydrate à partir du sel anhydre et de l'eau.

Réponse. Il est possible de subdiviser le processus de dissolution du sel anhydre en deux étapes:

$$CaCl_2\ (c) + 6H_2O\ (l) = CaCl_2 \cdot 6H_2O\ (c) \qquad (\Delta H_1)$$

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O\ (c) + nH_2O\ (l) = CaCl_2\ (sol) + (n+6)\ H_2O\ (sol) \qquad (\Delta H_2)$$

Ici ΔH_1 est l'enthalpie de formation du cristallohydrate et ΔH_2 l'enthalpie de sa dissolution.

Le processus total s'exprime par l'équation

$$CaCl_2\ (c) + (n+6)\ H_2O\ (l) = CaCl_2\ (sol) + (n+6)\ H_2O\ (sol) \qquad (\Delta H_3)$$

où ΔH_3 est l'enthalpie de dissolution du sel anhydre.

Selon la loi de Hess, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, d'où $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$. Pour trouver la grandeur cherchée (ΔH_1), il faut donc calculer l'enthalpie de dissolution du sel anhydre (ΔH_3) et du cristallohydrate (ΔH_2).

La masse molaire de $CaCl_2$ est égale à 111 g/mol. Comme la variation d'enthalpie lors de la dissolution de 10 g de $CaCl_2$ vaut 6,82 kJ, il vient:

$$\Delta H_3 = (-6{,}82) \cdot 111/10 = -75{,}7 \text{ kJ/mol}$$

La masse molaire de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ est égale à 219 g/mol. D'où

$$\Delta H_2 = 0{,}87 \cdot 219/10 = 19{,}1 \text{ kJ/mol}$$

On obtient finalement l'enthalpie de formation du cristallohydrate:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75{,}7 - 19{,}1 = -94{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Problèmes

458. En dissolvant 10 g de NaOH dans 250 g d'eau, on a vu la température monter de 9,70 °C. Déterminer l'enthalpie de dissolution de NaOH en posant la chaleur spécifique de la solution égale à 4,18 J/(g·K).

459. Lors de la dissolution d'une mole de H_2SO_4 dans 800 g d'eau, la température a augmenté de 22,4 K. Déterminer l'enthalpie de dissolution de H_2SO_4, étant donné que la chaleur spécifique de la solution est égale à 3,76 J/(g·K).

460. L'enthalpie de dissolution de NH_4NO_3 dans l'eau est égale à 26,7 kJ/mol. De combien de degrés baissera la température, si on dissout 20 g de NH_4NO_3 dans 180 g de H_2O, la chaleur spécifique de la solution qui en résulte étant égale à 3,76 J/(g·K)?

461. Quand on a dissous 8 g de $CuSO_4$ dans 192 g d'eau, la température a augmenté de 3,95 degrés. Déterminer l'enthalpie de formation de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à partir du sel anhydre et de l'eau, sachant que l'enthalpie de dissolution du cristallohydrate est 11,7 kJ/mol et que la chaleur spécifique de la solution est égale à 4,18 J/(g·K).

462. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ a une enthalpie de dissolution dans l'eau de 78,6 kJ/mol. Calculer de combien de degrés baissera la température en dissolvant 0,5 mole de ce sel dans 1000 g d'eau. Poser la chaleur spécifique de la solution égale à 4,18 J/(g·K).

3. Propriétés physico-chimiques des solutions diluées de non-électrolytes

Les solutions diluées non électrolytiques possèdent une série de propriétés (dites *propriétés colligatives*) dont l'expression quantitative ne dépend que du nombre des particules du soluté contenues dans la solution et de la quantité de solvant. Certaines propriétés colligatives des solutions sont utilisées pour déterminer la masse moléculaire du corps dissous.

Ces propriétés sont liées à la concentration par les relations suivantes.

1° Abaissement de la tension de vapeur du solvant au-dessus de la solution, Δp (*loi de Raoult*):

$$p_1 = N_1 p_0, \quad \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Ici p_1 est la pression partielle de la vapeur saturante du solvant au-dessus de la solution; p_0 la tension de la vapeur saturante au-dessus du solvant pur; N_1 la fraction molaire du solvant; N_2 la fraction molaire du soluté; n_1 la quantité de solvant; n_2 la quantité de soluté.

2° Abaissement de la température de cristallisation de la solution, Δt_{crist}

$$\Delta t_{\text{crist}} = Km$$

Ici K est la *constante cryoscopique* du solvant; m la molalité du soluté.

3° Elévation de la température d'ébullition de la solution, $\Delta t_{\text{éb}}$

$$\Delta t_{\text{éb}} = Em$$

où E est la *constante ébullioscopique* du solvant.

4° Pression osmotique, P, en kPa

$$P = C_m RT$$

où C_m est la concentration molaire; R la constante universelle des gaz [8,31 J/(mol·K)]; T la température en K.

On trouvera ci-après les valeurs des constantes cryoscopiques et ébullioscopiques pour quelques solvants.

	K	E
Eau	1,86	0,52
Benzène	5,1	2,57
Ethanol		1,16
Ether éthylique	1,73	2,02

Considérons quelques exemples où des problèmes sont résolus en utilisant les relations mentionnées.

Exemple 1. La tension de la vapeur saturante de l'eau est égale à 3,166 kPa (23,75 mm Hg) à 25 °C. Trouver, pour la même température, la tension de la vapeur saturante d'une solution aqueuse à 5 % de carbamide (urée) $CO(NH_2)_2$.

Réponse. Pour effectuer le calcul selon la formule $p_1 = N_1 p_0$, il est nécessaire de connaître la fraction molaire du solvant N_1. 100 g de solution renferment 5 g de carbamide (de masse molaire 60,05 g/mol) et 95 g d'eau (de masse molaire 18,02 g/mol). Les quantités d'eau et de carbamide sont respectivement égales à

$$n_1 = 95/18{,}02 = 5{,}272 \text{ moles et } n_2 = 5/60{,}05 = 0{,}083 \text{ mole}$$

On trouve la fraction molaire de l'eau:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5{,}272}{5{,}272 + 0{,}083} = \frac{5{,}272}{5{,}355} = 0{,}985$$

On a donc:

$$p_1 = 0{,}985 \cdot 3{,}166 = 3{,}119 \text{ kPa (soit 23,31 mm Hg)}$$

Exemple 2. Calculer la température à laquelle doit cristalliser une solution comportant 54 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ dans 250 g d'eau.

Réponse. Rapportée à 1000 g d'eau, la teneur de la solution en glucose est égale à 216 g. La masse molaire du glucose valant 180 g/mol, la molalité de la solution $m = 216/180 = 1{,}20$ mole par 1000 g d'eau.

En utilisant la formule $\Delta t_{\text{crist}} = Km$, on trouve: $\Delta t_{\text{crist}} = 1{,}86 \cdot 1{,}20 = 2{,}23$ K. La solution cristallisera donc à $-2{,}23$ °C.

Exemple 3. La solution qui comporte 8 g d'une substance donnée dans 100 g d'éther éthylique bout à 36,86 °C, alors que l'éther pur bout à 35,60 °C. Déterminer la masse moléculaire du corps dissous.

Réponse. On tire des données du problème $\Delta t_{\text{éb}} = 36{,}86 - 35{,}60 = 1{,}26$ degré. A l'aide de l'équation $\Delta_{t_{\text{éb}}} = Em$, on détermine la molalité de la solution:

$$1{,}26 = 2{,}02\, m, \quad m = 1{,}26/2{,}02 = 0{,}624 \text{ mole par 1000 g d'éther}$$

Selon les données du problème, 1000 g de solvant contiennent 80 g de soluté. Cette masse correspondant à 0,624 mole, la masse molaire du corps est fournie par le rapport:

$$M = 80/0{,}624 = 128{,}2 \text{ g/mol}$$

La masse moléculaire de la substance dissoute est égale à 128,2.

Exemple 4. A 20 °C, la pression osmotique d'une solution comportant dans 100 ml 6,33 g d'hématine (pigment du sang) est égale à 243,4 kPa. Trouver la formule moléculaire, étant donné que la composition élémentaire de l'hématine (en pour cent en masse) est la suivante: C 64,6; H 5,2; N 8,8; O 12,6; Fe 8,8

Réponse. A l'aide de l'équation $P = C_m RT$, on trouve la molarité de la solution:

$$243{,}4 = C_m \cdot 8{,}31 \cdot 293, \quad C_m = 243{,}4/(8{,}31 \cdot 293) = 0{,}1 \text{ mol/l}$$

Maintenant, on peut calculer la masse moléculaire de l'hématine. Il découle des données du problème qu'un litre de solution contient 63,3 g d'hématine, ce qui équivaut à 0,1 mole. Ainsi, la masse molaire de l'hématine est égale à 63,3/0,1 = 633 g/mol et sa masse moléculaire à 633.

Trouvons la formule la plus simple de l'hématine. En désignant le nombre des atomes C, H, N, O et Fe dans la molécule d'hématine respectivement par x, y, z, m et n, on peut écrire:

$$x : y : z : m : n = \frac{64{,}6}{12} : \frac{5{,}2}{1} : \frac{8{,}8}{14} : \frac{12{,}6}{16} : \frac{8{,}8}{56} =$$

$$= 5{,}38 : 5{,}2 : 0{,}629 : 0{,}788 : 0{,}157 = 34{,}3 : 33{,}1 : 4{,}0 : 5{,}0 : 1 \approx 34 : 33 : 4 : 5 : 1.$$

La formule la plus simple de l'hématine est donc $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$. A cette formule correspond la masse moléculaire 633 ($34\cdot12 + 33\cdot1 + 4\cdot14 + 5\cdot16 + 56\cdot1 = 633$), ce qui coïncide avec la valeur trouvée précédemment. La formule moléculaire de l'hématine est donc identique à sa formule la plus simple: $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$.

Problèmes

463. A quoi est égale la pression osmotique de la solution 0,5 *M* de glucose $C_6H_{12}O_6$ à 25 °C?

464. Calculer la pression osmotique d'une solution qui renferme 16 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ dans 350 g de H_2O à 293 K. Poser la densité de la solution égale à 1.

465. Combien de grammes de glucose $C_6H_{12}O_6$ doit contenir un demi-litre de solution pour que sa pression osmotique (à la même température) soit égale à celle de la solution dont 1 l renferme 9,2 g de glycérol $C_3H_5(OH)_3$?

466. On a ajouté 300 ml d'eau à 100 ml de solution aqueuse 0,5 *M* de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Quelle est la pression osmotique de la solution ainsi obtenue à 25 °C?

467. A 25 °C, la pression osmotique d'une certaine solution aqueuse est égale à 1,24 MPa. Calculer la pression osmotique de cette solution à 0 °C?

468. A 25 °C, la pression osmotique d'une solution comportant 2,80 g d'un composé macromoléculaire dans 200 ml de solution est égale à 0,70 kPa. Trouver la masse moléculaire du corps dissous.

469. A 20 °C, on mélange 1 l d'une solution non électrolytique dont la pression osmotique est 243,4 kPa à 3 l d'une autre solution non électrolytique dont la pression osmotique est 486,8 kPa. Trouver la pression osmotique de la solution mixte.

470. Une solution dont 100 ml renferment 2,30 g de soluté, présente une pression osmotique égale à 618,5 kPa à 298 K. Déterminer la masse moléculaire du corps concerné.

471. Combien de moles de non-électrolyte doit contenir un litre de solution afin que sa pression osmotique soit égale à 2,47 kPa à 25 °C?

472. Un millilitre de solution renferme 10^{18} molécules d'un non-électrolyte dissous. Calculer la pression osmotique de la solution à 298 K.

473. Trouver la tension de la vapeur saturante d'une solution comportant 13,68 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ dans 90 g de H_2O à 65 °C, étant donné que la tension de la vapeur saturante au-dessus de l'eau vaut, à la même température, 25,0 kPa (187,5 mm Hg).

474. A quoi est égale la tension de la vapeur saturante d'une solution à 10 % de carbamide $CO(NH_2)_2$ à 100 °C?

475. A 315 K, la tension de la vapeur saturante de l'eau vaut 8,2 kPa (61,5 mm Hg). De combien baissera la tension de vapeur

à cette température, si on dissout 36 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ dans 540 g d'eau?

476. La vapeur saturante de l'eau présente, à 293 K, une pression de 2,34 kPa (17,53 mm Hg). Combien de grammes de glycérol $C_3H_5(OH)_3$ faut-il dissoudre dans 180 g d'eau pour obtenir un abaissement de la pression de vapeur de 133,3 Pa (1 mm Hg)?

477. De combien de degrés augmentera la température d'ébullition de l'eau, si on dissout 9 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ dans 100 g d'eau?

478. Indiquer approximativement la température d'ébullition d'une solution à 50 % (en masse) de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

479. Indiquer approximativement la température de cristallisation d'une solution à 40 % (en masse) d'éthanol C_2H_5OH.

480. Combien de grammes de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ faut-il dissoudre dans 100 g d'eau pour a) abaisser la température de cristallisation d'un degré? b) élever la température d'ébullition d'un degré?

481. Dans quel rapport massique faut-il mélanger l'eau et l'éthanol pour obtenir une solution cristallisant à —20 °C?

482. On a versé dans un radiateur d'auto 9 l d'eau qu'on a additionnée de 2 l de méthanol (ρ = 0,8 g/ml). Indiquer la température la plus basse à laquelle on peut laisser l'auto dehors sans courir le risque de voir l'eau geler.

483. En dissolvant 5,0 g d'une substance donnée dans 200 g d'eau, on obtient une solution qui ne conduit pas d'électricité et qui cristallise à —1,45 °C. Déterminer la masse moléculaire de la substance dissoute.

484. Lorsqu'on a dissous 13,0 g d'un non-électrolyte dans 400 g d'éther éthylique $(C_2H_5)_2O$, la température d'ébullition a augmenté de 0,453 K. Trouver la masse moléculaire du corps dissous.

485. La dissolution de 3,24 g de soufre dans 40 g de benzène a fait croître le point d'ébullition de ce dernier de 0,81 K. De combien d'atomes est constituée la molécule de soufre en solution?

486. 60 g de benzène comportent 2,09 g d'un corps dissous ayant la composition élémentaire suivante (en pour cent en masse): C 50,69, H_2 4,23 et O_2 45,08. La solution cristallise à 4,25 °C. Etablir la formule moléculaire du corps concerné. Le benzène pur cristallise à 5,5 °C.

487. Le mélange eau-alcool comportant 15 % d'alcool (ρ = = 0,97 g/ml) cristallise à —10,26 °C. Trouver la masse moléculaire de l'alcool et la pression osmotique de la solution à 293 K.

488. 100 g de H_2O renferment 4,57 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Trouver a) la pression osmotique à 293 K; b) la température de cristallisation de la solution; c) la température d'ébullition de la solution; d) la tension de la vapeur saturante de la solution à 293 K. La tension de la vapeur saturante de l'eau pure vaut 2,337 kPa (17,53 mm Hg) à 293 K. Poser la densité de la solution égale à celle de l'eau.

489. Le point d'ébullition d'une solution aqueuse de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ est égal à 101,4 °C. Calculer la concentration molale et le pourcentage en masse du saccharose en solution. A quelle température cette solution gèle-t-elle?

Questions pour l'autocontrôle

490. Quelle est, à 0 °C, la pression osmotique d'une solution où une mole de glycérol se trouve dissoute dans 22,4 l de H_2O : a) $1{,}01 \times \times 10^2$ kPa; b) $1{,}01 \cdot 10^5$ kPa; c) 760 mm Hg?

491. A quoi est égale la pression osmotique à 273 K d'une solution comportant simultanément 0,25 mole d'alcool et 0,25 mole de glucose dans 2 l de H_2O : a) 760 mm Hg : b) 380 mm Hg ; c) 4256 mm Hg?

492. Quelle relation existe-t-elle entre les pressions osmotiques à 273 K pour les solutions où on trouve, dans 250 ml d'eau, 5 g d'alcool C_2H_5OH (P_1), 5 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ (P_2), 5 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (P_3): a) $P_3 > P_2 > P_1$; b) $P_1 > P_2 > P_3$?

493. Quel rapport lie-t-il les masses de formaline HCHO et de glucose $C_6H_{12}O_6$ contenus dans les mêmes volumes des solutions ayant la même pression osmotique à une température donnée: a) 1 : 1; b) $M_{HCHO} : M_{C_6H_{12}O_6}$?

494. Combien de moles de non-électrolyte doit comporter un litre de solution d'une pression osmotique de 2,27 kPa (17 mm Hg) à 0 °C: a) 0,001 mole; b) 0,01 mole; c) 0,1 mole?

495. Quelle est la molarité de la solution non électrolytique qui présente, à 0 °C, une pression osmotique de 2,27 kPa: a) 0,1 mol/l; b) 0,01 mol/l; c) 0,001 mol/l?

496. A quelle température cristallise une solution aqueuse qui contient $3 \cdot 10^{23}$ molécules de non-électrolyte dans 250 g de H_2O: a) 273 K; b) 269,28 K; c) 271,14 K?

497. Dans quelle relation sont les points de cristallisation de solutions à 0,1 % (en masse) de glucose (t_1, $M = 180$) et d'albumine (t_2, $M = 68\,000$): a) $t_1 > t_2$; b) $t_1 = t_2$; c) $t_1 < t_2$?

498. Quelle est la relation liant les points d'ébullition de solutions à 10 % (en masse) de CH_3OH (t_1) et de C_2H_5OH (t_2): a) $t_1 > > t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 = t_2$?

499. 200 g d'eau renferment, à l'état dissous: 1° 31 g de carbamide $CO(NH_2)_2$; 2° 90 g de glucose $C_6H_{12}O_6$. Est-ce que le point d'ébullition de ces deux solutions est le même: a) oui; b) non?

500. Dans 250 g d'un solvant organique, il y a g grammes d'un non-électrolyte dissous de masse moléculaire M. La constante cryoscopique du solvant est égale à K. Laquelle des expressions pour Δt_{crist} est valable: a) Kg/M; b) $4Kg/M$; c) $Kg/4M$?

501. Une solution aqueuse de non-électrolyte bout à 373,52 K. Quelle est la concentration molale de cette solution: a) $m = 1$; b) $m = 0{,}1$; c) $m = 0{,}01$ mole par 1 000 g de H_2O?

CHAPITRE VII

SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

1. Electrolytes faibles. Constante et degré de dissociation

Les électrolytes dissous dans l'eau ou dans les autres solvants constitués de molécules polaires subissent la *dissociation électrolytique*: ils se décomposent, dans une mesure plus ou moins importante, en ions à charge positive et négative, cations et anions. Les électrolytes qui, mis en solution, ne se dissocient que partiellement, sont dits *électrolytes faibles*. Dans leurs solutions, on observe un équilibre entre les molécules non dissociées et les produits de leur dissociation: ions. Ainsi, la solution aqueuse d'acide acétique présente l'équilibre

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

dont la constante (dite *constante de dissociation*) est liée aux concentrations des particules correspondantes par la relation

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

On appelle *degré de dissociation* α d'un électrolyte la fraction de ses molécules ayant subi la dissociation, soit le rapport du nombre des molécules qui se sont dissociées en ions dans la solution concernée au nombre total des molécules d'électrolyte en solution.

Dans le cas d'un électrolyte AX se dissociant en ions A^+ et X^-, la constante et le degré de dissociation sont liés entre eux par la relation suivante (*loi de dilution d'Ostwald*):

$$K = \alpha^2 C_m/(1 - \alpha)$$

Ici C_m est la concentration molaire de l'électrolyte, en mol/l.

Lorsque le degré de dissociation est de loin inférieur à l'unité, dans les calculs approchés on peut poser $1 - \alpha \approx 1$. Alors l'expression de la loi de dilution devient plus simple:

$$K = \alpha^2 C_m$$

D'où

$$\alpha = \sqrt{K/C_m}$$

Cette dernière relation montre que le degré de dissociation d'un électrolyte augmente lorsqu'on dilue la solution (ce qui fait diminuer la concentration de l'électrolyte C_m).

Si on désigne par α le degré de dissociation de l'électrolyte AX en solution, les concentrations des ions A^+ et X^- en solution sont identiques et égales à

$$[A^+] = [X^-] = \alpha C_m$$

En y reportant la valeur de α de la relation précédente, on a:

$$[A^+]=[X^-]=C_m\sqrt{K/C_m}=\sqrt{KC_m}$$

Dans le cas des calculs portant sur la dissociation des acides, il est souvent plus commode d'utiliser non pas la constante K, mais ce qu'on appelle *exposant de la constante de dissociation* pK:

$$pK = -\log K$$

Il est évident que lorsque la constante K (la force de l'acide) augmente, le pK diminue. Par conséquent, plus le pK est élevé, plus l'acide est faible.

Exemple 1. Le degré de dissociation de l'acide acétique dans sa solution 0,1 M est égal à $1,32\cdot10^{-2}$. Trouver la constante de dissociation de l'acide et la valeur de son pK.

Réponse. Substituons les données du problème dans l'équation exprimant la loi de dilution:

$$K=\alpha^2C_m/(1-\alpha)=(1,32\cdot10^{-2})^2\cdot0,1/(1-0,0132)=1,77\cdot10^{-5}$$

D'où p$K = -\log(1,77\cdot10^{-5}) = 5 - \log 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75$.

Le calcul selon la formule approchée $K=\alpha^2C_m$ conduit à une valeur voisine de K:

$$K=(1,32\cdot10^{-2})^2\cdot0,1=1,74\cdot10^{-5}$$

D'où p$K = 4,76$.

Exemple 2. La constante de dissociation du cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique) est égale à $7,9\cdot10^{-10}$. Trouver le degré de dissociation de HCN dans sa solution 0,001 M.

Réponse. La constante de dissociation de HCN étant très petite, on utilisera la formule approchée:

$$\alpha=\sqrt{K/C_m}=\sqrt{7,9\cdot10^{-10}/10^{-3}}=8,9\cdot10^{-4}$$

Exemple 3. Calculer la concentration des ions hydrogène dans la solution 0,1 M d'acide hypochloreux HOCl ($K=5\cdot10^{-8}$).

Réponse. On trouve le degré de dissociation de HOCl:

$$\alpha=\sqrt{K/C_m}=\sqrt{5\cdot10^{-8}/0,1}=7\cdot10^{-4}$$

On en déduit $[H^+]=\alpha C_m=7\cdot10^{-4}\cdot0,1=7\cdot10^{-5}$ mol/l.

Il est possible de résoudre le problème par un autre procédé en utilisant la relation $[H^+]=\sqrt{KC_m}$. Alors, $[H^+]=\sqrt{5\cdot10^{-8}\cdot0,1}=7\cdot10^{-5}$ mol/l.

Quand on additionne une solution d'électrolyte faible d'ions de même nom (ions identiques à une des espèces d'ions résultant de la dissociation de l'électrolyte), l'équilibre de dissociation est rompu et se déplace dans le sens de la formation de molécules non dissociées, de sorte que le degré de dissociation de l'électrolyte diminue. Ainsi, en ajoutant de l'acétate (de l'acétate de sodium par exemple) à une solution d'acide acétique, on voit augmenter la concentration des ions CH_3COO^-. Conformément au principe de Le Chatelier, l'équilibre de dissociation $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ se déplace alors vers la gauche.

Exemple 4. De combien de fois diminuera la concentration des ions hydrogène dans une solution 0,2 M d'acide formique HCOOH ($K = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$), si on additionne un litre de cette solution de 0,1 mole de sel HCOONa ? Le sel est supposé complètement dissocié.

Réponse. La concentration initiale de la solution en ions H^+ (avant qu'on ajoute le sel) peut être tirée de l'équation

$$[H^+] = \sqrt{KC_m} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Désignons par x la concentration des ions hydrogène dans la solution après l'addition du sel. Alors la concentration des molécules non dissociées s'écrira $0{,}2 - x$. En ce qui concerne la concentration des ions $HCOO^-$, elle se compose de deux quantités : de la concentration due à la dissociation des molécules d'acide et de la concentration provenant de l'addition du sel. La première est égale à x et la seconde à 0,1 mol/l. La concentration totale des ions $HCOO^-$ est donc égale à $0{,}1 + x$. En portant les valeurs des concentrations dans l'expression pour la constante de dissociation de l'acide formique, on obtient :

$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x\,(0{,}1 + x)}{0{,}2 - x} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

Comme la dissociation de l'acide formique est inhibée en présence d'ions $HCOO^-$ supplémentaires, son degré de dissociation est petit et on peut négliger la valeur de x devant 0,1 et 0,2. Alors la dernière expression se simplifie :

$$K = 0{,}1x/0{,}2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

D'où $x = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/l. En comparant la concentration initiale des ions hydrogène à celle que nous avons trouvée, on constate que l'addition du sel HCOONa a fait baisser la concentration des ions hydrogène de $6 \cdot 10^{-3}/3{,}6 \cdot 10^{-4} \approx 16{,}6$ fois.

Les solutions des acides polybasiques, ainsi que celles des bases portant plusieurs hydroxyles, présentent des équilibres complexes qui répondent aux différents stades successifs de lá dissociation. Ainsi, la dissociation de l'acide orthophosphorique se déroule en trois stades :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad (K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3})$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad (K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8})$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad (K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12})$$

chacun de ces stades se caractérisant par une valeur déterminée de la constante de dissociation. Etant donné que $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, c'est au cours du premier stade que la dissociation est le plus poussée. En règle générale, le degré de dissociation diminue d'une façon importante lorsqu'on passe à chaque stade suivant.

Exemple 5. Les constantes de dissociation successives de sulfure d'hydrogène K_1 et K_2 valent respectivement $6 \cdot 10^{-8}$ et $1 \cdot 10^{-14}$. Calculer les concentrations des ions H^+, HS^- et S^{2-} dans une solution 0,1 M de H_2S.

Réponse. La dissociation de H_2S étant de loin la plus importante au niveau du premier stade, il est possible de négliger la concentration des ions H^+ se formant lors du deuxième stade de la dissociation, en admettant que $[H^+] \approx$ $\approx [HS^-]$. Alors,

$$[H^+] \approx [HS^-] \approx \sqrt{K_1 C_M} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1} = 7{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Nous tirerons la valeur de $[S^{2-}]$ de l'expression pour la deuxième constante de dissociation:

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

Etant donné que $[H^+] \approx [HS^-]$, $K_2 \approx [S^{2-}]$, soit $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14}$ mol/l.

La dissociation fait qu'une solution d'électrolyte renferme plus de particules du soluté (molécules et ions) que la solution de non-électrolyte ayant la même concentration molaire. Voilà pourquoi les propriétés qui dépendent du nombre total de particules en solution (propriétés colligatives), telles que la pression osmotique, l'abaissement de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement du point de congélation, sont plus prononcées dans les solutions électrolytiques que dans les solutions de non-électrolytes de même concentration. Si la dissociation fait croître de i fois le nombre total de particules par rapport au nombre de molécules de l'électrolyte mis en solution, il faut en tenir compte en calculant la pression osmotique et les autres propriétés colligatives. Pour l'abaissement de la tension de vapeur du solvant (Δp) on applique la formule suivante:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

où p_0 est la tension de la vapeur saturante du solvant pur, n_2 la quantité de soluté, n_1 la quantité de solvant, i le *coefficient isotonique* (*coefficient de Van't Hoff*).

D'une façon analogue, on trouve l'abaissement du point de cristallisation Δt_{crist} et l'élévation du point d'ébullition $\Delta t_{éb}$ de la solution électrolytique à l'aide des formules

$$\Delta t_{crist} = iKm, \quad \Delta t_{éb} = iEm$$

m étant la concentration molale de l'électrolyte, K et E respectivement les constantes cryoscopique et ébullioscopique du solvant.

Enfin, pour calculer la pression osmotique (P, en kPa) des solutions électrolytiques, on utilise la formule

$$P = iC_M RT,$$

où C_M est la concentration molaire de l'électrolyte (en mol/l), R la constante universelle des gaz (8,31 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température absolue (en K).

On se rend aisément compte que le coefficient isotonique i peut être trouvé en tant que le rapport de Δp, Δt_{crist}, $\Delta t_{éb}$, P expérimentaux aux mêmes grandeurs calculées sans tenir compte de la dissociation de l'électrolyte (Δp_{calc}, $\Delta t_{crist.calc}$, $\Delta t_{éb.calc}$, P_{calc}):

$$i = \frac{\Delta p}{\Delta p_{calc}} = \frac{\Delta t_{crist}}{\Delta t_{crist.\,calc}} = \frac{\Delta t_{éb}}{\Delta t_{éb.\,calc}} = \frac{P}{P_{calc}}$$

Le coefficient isotonique i est lié au degré de dissociation de l'électrolyte α par la relation

$$i = 1 + \alpha (k - 1) \quad \text{ou} \quad \alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

Ici k est le nombre des ions que forme en se dissociant la molécule d'électrolyte ($k = 2$ pour KCl, $k = 3$ pour $BaCl_2$ et Na_2SO_4 et ainsi de suite).

On peut donc, après avoir trouvé i à partir des valeurs expérimentales de Δp, Δt_{crist}, etc., calculer le degré de dissociation de l'électrolyte pour chaque solution donnée. Dans ce cas, il ne faut pas oublier que la valeur de α trouvée ainsi pour les électrolytes forts n'exprime que le degré de dissociation « apparent », car les électrolytes forts se dissocient complètement dans leurs solutions. Le fait que le degré de dissociation apparent n'est pas égal à l'unité est dû aux interactions ioniques en solution (v. le paragraphe suivant).

Exemple 6. Une solution comportant 0,85 g de chlorure de zinc dans 125 g d'eau cristallise à —0,23 °C. Déterminer le degré de dissociation apparent de $ZnCl_2$.

Réponse. On trouve tout d'abord la concentration molale (m) du sel en solution. La masse molaire de $ZnCl_2$ étant égale à 136,3 g/mol, on a :

$$m = 0{,}85 \cdot 1000/(136{,}3 \cdot 125) = 0{,}050 \text{ mol/kg}$$

Maintenant, on peut déterminer l'abaissement de la température de cristallisation sans tenir compte de la dissociation de l'électrolyte (la constante cryoscopique de l'eau vaut 1,86):

$$\Delta t_{crist.\ calc} = 1{,}86 \cdot 0{,}050 = 0{,}093\ °C$$

En confrontant la valeur calculée à l'abaissement du point de cristallisation déterminé par voie expérimentale, on trouve le coefficient isotonique i;

$$i = \Delta t_{crist}/\Delta t_{crist.\ calc} = 0{,}23/0{,}093 = 2{,}47$$

Enfin on déduit le degré de dissociation apparent du sel:

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2{,}47 - 1)/(3 - 1) = 0{,}735$$

Exemple 7. Calculer la tension de la vapeur saturante à 100 °C pour une solution où 180 g d'eau renferment 5 g d'hydroxyde de sodium. Le degré de dissociation apparent de NaOH est égal à 0,8.

Réponse. On trouve le coefficient isotonique i:

$$i = 1 + \alpha (k - 1) = 1 + 0{,}8 (2 - 1) = 1{,}8$$

L'abaissement de la tension de vapeur de la solution est donné par l'équation

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

A 100 °C, la tension de la vapeur saturante de l'eau vaut 101,33 kPa (760 mm Hg). La masse molaire de l'hydroxyde de sodium est égale à 40 g/mol, celle de l'eau à 18 g/mol. On a donc $n_1 = 180/18 = 10$ moles, $n_2 = 5/40 = 0{,}125$ mole. D'où

$$\Delta p = 101{,}33 \frac{1{,}8 \cdot 0{,}125}{10 + 1{,}8 \cdot 0{,}125} = 101{,}33 \frac{0{,}225}{10{,}2} = 2{,}23 \text{ kPa (16,7 mm Hg)}$$

On trouve la tension cherchée de la vapeur saturante de la solution:

$$p = p_0 - \Delta p = 101,33 - 2,23 = 99,1 \text{ kPa} \quad (\text{ou } 743,3 \text{ mm Hg})$$

Exemple 8. Trouver le coefficient isotonique pour une solution 0,2 *M* d'électrolyte, sachant qu'un litre de cette solution contient $2,18 \cdot 10^{23}$ particules (molécules et ions) du soluté.

Réponse. Le nombre de molécules d'électrolyte prises pour préparer 1 l de solution est égal à $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,2 = 1,20 \cdot 10^{23}$, alors qu'en solution on est en présence de $2,18 \cdot 10^{23}$ particules du soluté. Le coefficient isotonique montre de combien de fois ce dernier nombre est supérieur au nombre initial de molécules, soit

$$i = 2,18 \cdot 10^{23}/(1,20 \cdot 10^{23}) = 1,82$$

Problèmes[1]

502. On a à préparer une solution dont un litre renferme 0,5 mole de NaCl, 0,16 mole de KCl et 0,24 mole de K_2SO_4. Comment le faire, si on ne dispose que de NaCl, KCl et Na_2SO_4?

503. La constante de dissociation de l'acide biturique C_3H_7COOH est $1,5 \cdot 10^{-5}$. Calculer le degré de dissociation dans sa solution 0,005 *M*.

504. Trouver le degré de dissociation de l'acide hypochloreux HOCl dans sa solution 0,2 *N*.

505. Dans sa solution 0,2 *N*, l'acide formique HCOOH présente un degré de dissociation de 0,03. Déterminer la constante de dissociation de l'acide et son p*K*.

506. Le degré de dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 dans sa solution 0,1 *N* est égal à $2,11 \cdot 10^{-3}$ au niveau du premier stade de dissociation. Calculer la constante K_1.

507. Quelle doit être la concentration de la solution, pour que le degré de dissociation de l'acide nitreux HNO_2 soit égal à 0,2?

508. Le degré de dissociation de l'acide acétique vaut $1,32 \cdot 10^{-2}$ dans sa solution 0,1 *N*. A quelle concentration l'acide nitreux HNO_2 présentera-t-il le même degré de dissociation?

509. Combien d'eau faut-il ajouter à 300 ml de solution 0,2 *M* d'acide acétique pour que le degré de dissociation de l'acide double?

510. A quoi est égale la concentration des ions hydrogène H^+ dans une solution aqueuse d'acide formique, si $\alpha = 0,03$?

511. Calculer $[H^+]$ pour une solution 0,02 *M* d'acide sulfureux sans tenir compte du second stade de dissociation de l'acide.

512. Calculer $[H^+]$, $[HSe^-]$ et $[Se^{2-}]$ pour une solution 0,05 *M* de H_2Se.

513. De combien de fois diminuera la concentration en ions hydrogène, si un litre de solution 0,005 *M* d'acide acétique est additionné de 0,05 mole d'acétate de sodium?

514. Calculer la concentration des ions CH_3COO^- pour une solution contenant 1 mole de CH_3COOH et 0,1 mole de HCl dans 1 l,

[1] En résolvant les problèmes de ce paragraphe, il faut, si besoin, se référer au *Tableau 6* de l'*Annexe*.

étant donné que la dissociation de l'acide chlorhydrique est complète.

515. En partant des valeurs des constantes de dissociation successives de l'acide orthophosphorique, déterminer le signe de la variation de l'énergie de Gibbs pour chacun des trois stades de la dissociation. Pour lequel de ces stades la valeur absolue de ΔG° est-elle le plus élevée?

516. Une solution à 2,1 g de KOH dans 250 g d'eau gèle à —0,519 °C. Trouver le coefficient isotonique pour cette solution.

517. La pression osmotique de la solution 0,1 *N* de carbonate de potassium vaut 272,6 kPa à 0 °C. Déterminer le degré de dissociation apparent de K_2CO_3 pour cette solution.

518. Une solution qui renferme 0,53 g de carbonate de sodium pour 200 g d'eau cristallise à —0,13 °C. Calculer le degré de dissociation apparent du sel.

519. 0,5 mole de sucre et 0,2 mole de $CaCl_2$ sont dissoutes dans une même quantité d'eau. Les deux solutions ont un même point de cristallisation. Déterminer le degré de dissociation apparent de $CaCl_2$.

520. A 100 °C, la tension de vapeur d'une solution contenant 0,05 mole de sulfate de sodium dans 450 g d'eau est égale à 100,8 kPa (756,2 mm Hg). Déterminer le degré de dissociation apparent de Na_2SO_4.

521. Un litre de solution 0,01 *M* d'acide acétique contient $6{,}26 \cdot 10^{21}$ molécules et ions. Déterminer le degré de dissociation de l'acide acétique.

522. Le degré de dissociation apparent du chlorure de potassium est égal à 0,80 dans sa solution 0,1 *N*. Quelle est la pression osmotique de cette solution à 17 °C?

Questions pour l'autocontrôle

523. Par quelle relation sont liées les valeurs de la pression osmotique dans les solutions 0,1 *M* de KNO_3 (P_1) et de CH_3COOH (P_2): a) $P_1 > P_2$; b) $P_1 = P_2$; c) $P_1 < P_2$?

524. Les points de cristallisation des solutions monomolales de cyanure d'hydrogène HCN et de glucose $C_6H_{12}O_6$ sont voisins. Que peut-on dire sur le degré de dissociation de HCN: a) il est proche de 1; b) il est proche de 0?

525. Indiquer la bonne relation entre les points d'ébullition des solutions très diluées de $AlCl_3$ (t_1) et de $CaCl_2$ (t_2) de même concentration molale: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 > t_2$.

526. Laquelle des séquences ci-dessous (il s'agit des solutions 0,01 *M* des corps qui y figurent) correspond à la décroissance de la pression osmotique?

a) CH_3COOH-$NaCl$-$C_6H_{12}O_6$-$CaCl_2$
b) $C_6H_{12}O_6$-CH_3COOH-$NaCl$-$CaCl_2$
c) $CaCl_2$-$NaCl$-CH_3COOH-$C_6H_{12}O_6$
d) $CaCl_2$-CH_3COOH-$C_6H_{12}O_6$-$NaCl$

527. Indiquer la bonne relation entre les points de congélation des solutions du cyanure d'ammonium NH_4CN (t_1) et d'aldéhyde acétique CH_3CHO (t_2) dont chacune renferme 5 g de soluté dans 100 g d'eau: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 > t_2$; c) $t_1 < t_2$.

528. Quelle est la relation existant entre les valeurs de la variation standard d'énergie de Gibbs pour les processus de dissociation de l'eau (ΔG_1°) et de l'acide acétique (ΔG_2°): a) $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$; b) $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$; c) $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$?

2. Electrolytes forts. Activité des ions

Les électrolytes qui se dissocient d'une façon pratiquement complète en solution dans l'eau sont dits *électrolytes forts.* On range dans cette catégorie la plupart des sels qui sont constitués d'ions déjà à l'état cristallin, les hydroxydes alcalins et alcalinoterreux, certains acides (HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3).

Dans les solutions d'électrolytes forts, la concentration des ions est assez considérable, ce qui rend les forces d'interaction ionique manifestes même si la concentration en électrolyte est faible. Comme résultat, les ions ne sont pas tout à fait libres dans leur mouvement et toutes les propriétés de l'électrolyte liées au nombre d'ions se trouvent atténuées par rapport à ce qu'on aurait dans le cas d'une dissociation complète de l'électrolyte en ions ne présentant aucune interaction entre eux. Voilà pourquoi, à côté de la concentration des ions, on utilise, pour décrire l'état des ions en solution, leur *activité*, c'est-à-dire la concentration conventionnelle (effective) des ions: celle qui correspond à leur intervention dans les processus chimiques. L'activité a (mol/l) d'un ion est liée à sa concentration moléculaire C_M en solution par la relation

$$a = fC_M$$

f étant le *coefficient d'activité ionique* (une quantité sans dimensions).

Les coefficients d'activité des ions sont fonction de la composition et de la concentration de la solution, de la charge et de la nature de l'ion et de certaines autres conditions. Pourtant, dans les solutions diluées ($C_M \leqslant 0{,}5$ mol/l), la nature de l'ion a peu d'effet sur son coefficient d'activité. On peut donc considérer de façon approchée que le coefficient d'activité de l'ion ne dépend, pour une solution diluée dans un solvant donné, que de la charge de l'ion et de la *force ionique* I de la solution, qui est égale à la demi-somme des produits de la concentration C_M de chaque ion par le carré de sa charge z:

$$I = 0{,}5\,(C_1z_1^2 + C_2z_2^2 + \ldots + C_nz_n^2) = 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} C_iz_i^2$$

Dans le *Tableau* 7 de l'*Annexe*, figurent les valeurs des coefficients d'activité des ions en fonction de leur charge et de la force

ionique de la solution. On peut également calculer le coefficient d'activité approché d'un ion en solution diluée à l'aide de la formule $\log f = -0{,}5\, z^2 \sqrt{I}$.

Exemple 1. Calculer la force ionique et l'activité ionique dans une solution contenant 0,01 mole de $MgSO_4$ et 0,01 mole de $MgCl_2$ par litre.

Réponse. La force ionique de la solution s'écrit:

$$I = 0{,}5\,(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = 0{,}5\,(0{,}02 \cdot 4 + 0{,}01 \cdot 4 + 0{,}02) = 0{,}07$$

Le coefficient d'activité de l'ion Mg^{2+} (et celui de l'ion SO_4^{2-}, égal à ce premier) peut être trouvé à l'aide de la formule

$$\log f = -0{,}5 z^2 \sqrt{I} = -0{,}5 \cdot 4 \sqrt{0{,}07} = -0{,}53 = \bar{1}{,}47$$

$$f = 0{,}30$$

Le coefficient d'activité de l'ion Cl^- est calculé d'une façon analogue:

$$\log f = -0{,}5 \cdot 1 \sqrt{0{,}07} = -0{,}13 - \bar{1}{,}87$$

$$f = 0{,}74$$

Maintenant, en utilisant la relation $a = fC_M$, on trouve l'activité de chaque ion:

$$a_{Mg^{2+}} = 0{,}02 \cdot 0{,}30 = 0{,}006 \text{ mol/l}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}01 \cdot 0{,}30 = 0{,}003 \text{ mol/l}$$

$$a_{Cl^{-1}} = 0{,}02 \cdot 0{,}74 = 0{,}0148 \text{ mol/l}$$

Problèmes[1]

529. Calculer, d'une façon approchée, la valeur de l'activité des ions K^+ et SO_4^{2-} dans une solution 0,01 M de K_2SO_4.

530. Calculer la valeur approchée de l'activité des ions Ba^{2+} et Cl^- dans une solution 0,002 N de $BaCl_2$.

531. Trouver la valeur approchée du coefficient d'activité de l'ion hydrogène dans une solution 0,0005 M de H_2SO_4 additionnée de 0,0005 mole de HCl par litre, étant donné que l'acide sulfurique est complètement dissocié suivant les deux stades.

532. Calculer la force ionique et l'activité ionique dans une solution où il y a 0,01 mole de $Ca(NO_3)_2$ et 0,01 mole de $CaCl_2$ par litre.

533. Calculer la force ionique et l'activité des ions dans une solution à 0,1 % (en masse) de $BaCl_2$. Poser la densité de la solution égale à l'unité.

534. Calculer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution 0,005 N de HCl additionnée de 0,15 mole de NaCl par litre.

535. Trouver les valeurs approchées des coefficients d'activité des ions Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} et $[Fe(CN)_6]^{4-}$ dans une solution dont la force ionique est égale à 0,0001.

---

[1] Utiliser, si nécessaire, les valeurs des coefficients d'activité des ions figurant dans le *Tableau 7* de l'*Annexe*.

3. Produit ionique de l'eau. Exposant d'hydrogène

L'eau qui est un électrolyte très faible se dissocie d'une façon insignifiante en ions hydrogène et hydroxyle:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$ [1]

La constante de dissociation qui répond à ce processus s'écrit:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Le degré de dissociation de l'eau étant très faible, la concentration équilibrée des molécules d'eau non dissociées $[H_2O]$ retrouve, avec une bonne précision, la concentration totale de l'eau, soit $1000/18 = 55{,}55$ mol/l. La concentration de l'eau varie peu dans les solutions aqueuses diluées. On peut donc la considérer comme une constante. Alors l'expression pour la constante de dissociation de l'eau prend la forme suivante:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_{H_2O}$$

La constante K_{H_2O}, égale au produit des concentrations des ions H^+ et OH^-, est une quantité invariable à chaque température donnée. On l'appelle *produit ionique de l'eau* [2].

Dans l'eau pure, les concentrations des ions hydrogène et hydroxyle sont les mêmes. Elles valent 10^{-7} mol/l à 25 °C. Il s'ensuit qu'à cette température $K_{H_2O} = 10^{-14}$. La dissociation de l'eau étant un processus endothermique, une température plus élevée la rend plus importante: alors la valeur de K_{H_2O} croît. On trouvera ci-dessous les valeurs de K_{H_2O} pour des températures différentes, ainsi que les valeurs de pK_{H_2O} fréquemment utilisées dans les calculs (il s'agit des logarithmes négatifs du produit ionique de l'eau):

t, °C	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,29	0,57	1,00	2,47	5,47	9,61	25,1	55,0
pK_{H_2O}	14,54	14,24	14,00	13,61	13,26	13,02	12,60	12,26

Les solutions où les concentrations des ions hydrogène et hydroxyle sont identiques sont dites *solutions neutres*. Dans une solution neutre à 25 °C, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l. Dans les solutions acides $[H^+] > [OH^-]$ et dans les solutions basiques $[H^+] < [OH^-]$.

A la place des concentrations des ions H^+ et OH^-, il est plus pratique d'utiliser leurs logarithmes décimaux changés de signe.

[1] En solution, les ions hydrogène n'existent pas à l'état libre: ils forment les ions hydroxonium H_3O^+. D'une façon plus stricte, le processus de dissociation de l'eau devrait donc s'écrire:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

[2] Strictement parlant, c'est le produit des activités des ions H^+ et OH^- et non pas celui de leurs concentrations qui est une constante: $K_{H_2O} = a_{H^+}a_{OH^-}$. Mais on peut négliger cette différence dans un calcul approché, s'il s'agit de solutions diluées où les coefficients d'activité sont proches de l'unité.

Ces grandeurs, symbolisées par pH et pOH, sont appelées respectivement *exposant d'hydrogène* et *exposant d'hydroxyle*:

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{et} \quad pOH = -\log [OH^-]$$

En exprimant la relation $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ à l'aide des logarithmes correspondants changés de signe, on obtient:

$$pH + pOH = pK_{H_2O}$$

A 25 °C, on a pH + pOH = 14. A cette température pH = 7 dans les solutions neutres, il est inférieur à 7 dans les solutions acides et supérieur à 7 dans les solutions basiques.

Exemple 1. La concentration en ions hydrogène d'une solution donnée est égale à $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Déterminer le pH de la solution.

Réponse. En arrondissant la valeur du logarithme à 0,01, on a:

$$pH = -\log (4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40$$

Exemple 2. Déterminer la concentration des ions hydrogène dans une solution dont le pH est égal à 4,60.

Réponse. Selon les données du problème, $-\log [H^+] = 4,60$. Par conséquent, $\log [H^+] = -4,60 = \bar{5},40$. Il suffit de consulter la table des logarithmes pour apprendre que $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Exemple 3. A quoi est égale la concentration en ions hydroxyle d'une solution à pH = 10,80?

Réponse. On tire de la relation pH + pOH = 14:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,80 = 3,20$$

D'où $-\log [OH^-] = 3,20$, soit $\log [OH^-] = -3,20 = \bar{4},80$.

Cette valeur du logarithme correspond à $[OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Exemple 4. Déterminer les concentrations de HCO_3^- et de CO_3^{2-} dans une solution 0.01 *M* d'acide carbonique, étant donné que le pH de cette solution vaut 4,18.

Réponse. On trouve la concentration de la solution en ions hydrogène:

$$-\log [H^+] = 4,18; \quad \log [H^+] = -4,18 = \bar{5},82; \quad [H^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Maintenant, en recourant aux données du *Tableau 6* de l'*Annexe*, on écrit l'expression pour la première constante de dissociation de l'acide carbonique

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

En y substituant les valeurs de $[H^+]$ et de $[H_2CO_3]$, on trouve:

$$[HCO_3^-] = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}/(6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

On procède de même pour écrire l'expression de la constante de dissociation de H_2CO_3 répondant au deuxième stade et on trouve la valeur de $[CO_3^{2-}]$:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5}/(6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

S'il est nécessaire de caractériser d'une façon plus précise l'état des ions H^+ en solution, on ne calcule pas le pH, mais la grandeur

pa_{H^+}, égale au logarithme négatif de l'activité des ions hidrogène en solution:

$$pa_{H^+} = -\log a_{H^+} = -\log (f_{H^+}C_{H^+})$$

Exemple 5. Déterminer l'activité des ions hydrogène et la valeur de pa_{H^+} dans une solution $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* de HCl qui renferme, de plus, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de KCl.

Réponse. La valeur de la force ionique est numériquement égale à la concentration totale de la solution pour les électrolytes constitués d'ions à une charge. Dans notre cas, $I = 2{,}5 \cdot 10^{-3} + 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$. Pour cette force ionique, le coefficient d'activité d'un ion à une charge est égal à 95 (v. *Tableau 7* de l'*Annexe*). Par conséquent,

$$a_{H^+} = 0{,}95 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 2{,}38 \cdot 10^{-3}$$

Maintenant, on trouve la valeur de pa_{H^+}:

$$pa_{H^+} = -\log a_{H^+} = -\log (2{,}38 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3}{,}38 = 2{,}62$$

Problèmes[1]

536. Trouver la concentration molaire des ions H^+ dans les solutions aqueuses où la concentration en ions hydroxyle est la suivante (en mol/l): a) 10^{-4}; b) $3{,}2 \cdot 10^{-6}$; c) $7{,}4 \cdot 10^{-11}$.

537. Trouver la concentration molaire des ions OH^- dans les solutions aqueuses où la concentration en ions hydrogène (en mol/l) est égale à: a) 10^{-3}; b) $6{,}5 \cdot 10^{-8}$; c) $1{,}4 \cdot 10^{-12}$.

538. Calculer le pH des solutions ayant les concentrations suivantes en ions H^+ (en mol/l): a) $2 \cdot 10^{-7}$; b) $8{,}1 \cdot 10^{-3}$; c) $2{,}7 \cdot 10^{-10}$.

539. Calculer le pH des solutions dans lesquelles la concentration en ions OH^- (en mol/l) a les valeurs suivantes: a) $4{,}6 \cdot 10^{-4}$; b) $5 \cdot 10^{-6}$; c) $9{,}3 \cdot 10^{-9}$.

540. Calculer le pH d'une solution 0,01 *N* d'acide acétique où le degré de dissociation de l'acide vaut 0,042.

541. Déterminer le pH d'une solution qui renferme 0,1 g de NaOH par litre. La dissociation de l'alcali est complète.

542. De combien de fois la concentration en ions hydrogène du sang (pH = 7,36) est-elle supérieure à celle du liquide céphalorachidien (pH = 7,53)?

543. Déterminer $[H^+]$ et $[OH^-]$ d'une solution dont le pH est égal à 6,2.

544. Calculer le pH des solutions suivantes d'électrolytes faibles: a) 0,02 *M* de NH_4OH; b) 0,1 *M* de HCN; c) 0,05 *N* de HCOOH; d) 0,01 *M* de CH_3COOH.

545. A quoi est égale la concentration d'une solution d'acide acétique à pH = 5,2?

[1] Se référer, si nécessaire, aux *Tableaux 6* et *7* de l'*Annexe*. En l'absence d'autres indications, les solutions sont supposées avoir une température de 20 à 25 °C. Dans ce cas, on peut considérer que $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

546. Calculer les valeurs de a_{OH^-} et pa_{OH^-} dans une solution 0,2 *N* de NaOH en posant $f_{OH^-} = 0{,}8$.

547. En utilisant les données du *Tableau 7* de l'*Annexe*, trouver pa_{H^+} d'une solution 0,005 *N* de HCl qui renferme, outre cela, 0,015 mol/l de NaCl.

548. Le degré de dissociation d'un acide monobasique faible est égal à 0,03 dans sa solution 0,2 *N*. Calculer les concentrations $[H^+]$, $[OH^-]$ et le pOH de cette solution.

549. Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 25 ml de solution 0,5 *M* de HCl, 10 ml de solution 0,5 *M* de NaOH et 15 ml d'eau. Poser les coefficients d'activité des ions égaux à l'unité.

550. Calculer le pH d'une solution 0,1 *N* d'acide acétique qui comporte 0,1 mole de CH_3COONa par litre. On posera les coefficients d'activité des ions égaux à 1.

551. Comment changera le pH, si l'on dilue les solutions ci-après par la même quantité d'eau: a) 0,2 *M* de HCl; b) 0,2 *M* de CH_3COOH; c) solution contenant 0,1 mole de CH_3COOH et 0,1 mole de CH_3COONa dans un litre?

Questions pour l'autocontrôle

552. Indiquer les séries où les acides sont disposés par ordre d'accroissement du pH des solutions ayant une même concentration molaire: a) HCN, HF, HOCl, HCOOH, $CH_2ClCOOH$; b) HNO_3, HNO_2, CH_3COOH, HCN; c) HCl, $CH_2ClCOOH$, HF, H_3BO_3.

553. La solution 0,01 *N* d'un acide monobasique présente un pH égal à 4. Est-ce un acide: a) faible; b) fort?

554. Comment variera l'acidité d'une solution 0,2 *N* de HCN, si l'on y ajoute 0,5 mole de KCN par litre: a) elle augmentera; b) elle diminuera; c) elle ne changera pas?

555. Comment faut-il modifier la concentration en ions hydrogène d'une solution, si l'on veut que son pH augmente de 1: a) l'augmenter en multipliant par 10; b) l'augmenter de 1 mol/l; c) la diminuer en divisant par 10; d) la diminuer de 1 mol/l?

556. Combien d'ions hydrogène y a-t-il dans 1 ml d'une solution à pH = 13: a) 10^{13}; b) $60{,}2 \cdot 10^{13}$; c) $6{,}02 \cdot 10^7$; d) $6{,}02 \cdot 10^{10}$?

557. Comment variera le pH de 10 l d'eau additionnés de 10^{-2} mole de NaOH: a) croîtra de 2; b) croîtra de 3; c) croîtra de 4; d) décroîtra de 4?

558. A quoi est égal le pH d'une solution neutre à 50 °C: a) 5,5; b) 6,6; c) 7,0?

4. Théorie protolytique des acides et des bases

Nous avons déjà dit au *Chapitre II* que la théorie protolytique rangeait dans la catégorie des acides les donneurs de protons (de cations hydrogène) et dans celle des bases les accepteurs de protons.

Ainsi, dans la réaction

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

CH_3COOH est un donneur de proton et NH_4^+, en fixant le proton, se comporte en base. Cette réaction est réversible. Dans la réaction inverse

$$CH_3COO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons CHCOOH + NH_3$$

l'anion CH_3COO^- fixe et le cation NH_4^+ cède un proton. Par conséquent, l'ion CH_3COO^- est ici un accepteur de proton (une base) et l'ion NH_4^+ un donneur de proton (un acide). L'interaction d'un acide (CH_3COOH) et d'une base (NH_3) conduit donc à la formation d'un autre acide (NH_4^+) et d'une autre base (CH_3COO^-):

$$(\text{Acide})_1 + (\text{Base})_2 \rightleftharpoons (\text{Acide})_2 + (\text{Base})_1$$

C'est ainsi que se présente, sous sa forme générale, l'interaction acide-base selon la théorie protolytique. Les paires $(\text{acide})_1$-$(\text{base})_1$ et $(\text{acide})_2$-$(\text{base})_2$ liées par cette relation sont dites *conjuguées*. Dans notre exemple, l'ion CH_3COO^- est la base conjuguée à l'acide CH_3COOH et l'ion NH_4^+ l'acide conjugué à la base NH_3. On constate que non seulement des molécules non chargées, mais aussi des ions peuvent présenter un caractère acide ou basique.

Au sens de la théorie protolytique, les acides sont, dans la plupart des cas, des molécules neutres (HCl, CH_3COOH, H_2O, etc.) ou les cations (NH_4^+, H_3O^+ . . .). Alors les bases sont soit les anions (SO_4^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-, OH^- . . .), soit les molécules neutres (NH_3, H_2O, N_2H_4 . . .) qui possèdent un atome porteur d'une paire électronique non partagée, ce qui lui confère la faculté de fixer l'ion H^+ suivant le mécanisme donneur-accepteur.

Certaines molécules (telle H_2O) et certains ions (HPO_4^{2-} par exemple) présentent un caractère amphotère. Ainsi, l'eau est apte à se comporter soit comme une base:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

soit comme un acide:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

Conformément à la théorie protolytique, la force d'un acide RH est définie par la valeur de la *constante d'équilibre* (*constante d'acidité*) K_a de la réaction réversible

$$RH + H_2O \rightleftharpoons R^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[R^-][H_3O^+]}{[RH]} \qquad (1)$$

La constante K_a est d'autant plus élevée que l'acide RH est plus fort (plus apte à céder son proton). La concentration de l'eau n'entre pas dans l'équation (1), car on peut considérer que $[H_2O]$

est une constante dans le cas des solutions diluées. On l'inclut donc dans la valeur de K_a.

De même, la force de la base R^- conjuguée à l'acide RH est définie par la *constante d'équilibre* (*constante de basicité*) K_b de la réaction réversible

$$R^- + H_2O \rightleftharpoons RH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[RH][OH^-]}{[R^-]} \quad (2)$$

Plus une base R^- est apte à fixer le proton (plus cette base est forte), plus la valeur de la constante K_b est élevée.

Les constantes K_a et K_b qui caractérisent les propriétés acidobasiques de l'acide RH et de la base R^- conjuguée à cet acide, sont liées entre elles par une relation. En effet, il découle des équations (1) et (2) que

$$K_a \cdot K_b = \frac{[R^-][RH][H_3O^+][OH^-]}{[RH][R^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

Ici K_{H_2O} est le produit ionique de l'eau qui vaut $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C. La dernière équation montre que plus un acide est fort, plus la base conjuguée est faible et inversement: plus la base est forte, plus l'acide conjugué à cette base est faible.

Pour l'eau $K_a = K_b = 10^{-7}$.

Exemple. Déterminer le sens du déplacement d'équilibre dans la réaction

$$HCN + CH_3COO^- \rightleftharpoons CN^- + CH_3COOH \quad (3)$$

Réponse. L'équation de toute réaction acide-base écrite en conformité avec la théorie protolytique peut être considérée comme la somme des équations de deux réactions selon Arrhenius. Ainsi, l'équation de la réaction (3) est représentable en tant que la somme de l'équation de la dissociation du cyanure d'hydrogène

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \quad (4)$$

et de l'équation de la réaction inverse du processus de dissociation de l'acide acétique:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \quad (5)$$

En désignant par K_3 la constante d'équilibre de la réaction (3) et par K_4 et K_5 respectivement les constantes de dissociation de HCN et de CH_3COOH, on peut écrire:

$$K_3 = \frac{[CN^-][CH_3COOH]}{[HCN][CH_3COO^-]} \qquad K_4 = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \qquad K_5 = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

On se rend aisément compte que $K_3 = K_4/K_5$. En substituant les valeurs de K_4 et K_5 du *Tableau 6* de l'*Annexe*, on trouve:

$$K_3 = \frac{7{,}9 \cdot 10^{-10}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 4{,}4 \cdot 10^{-5}$$

La constante d'équilibre de la réaction (3) est donc de loin inférieure à l'unité. Cela veut dire que l'équilibre du processus (3) est sensiblement déplacé vers la gauche: dans le sens de la réaction inverse.

Problèmes

559. Indiquer pour chacun des composés ci-après s'il est, du point de vue de la théorie protolytique, un acide, une base ou un corps amphotère: NH_3, NH_2^-, HSO_3^-, HCl, S^{2-}, CO_3^{2-}, OH^-, $H_2PO_4^-$, N_2H_4, $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH^{2+}$. Expliquer chaque réponse.

560. Pour les paires conjuguées ci-dessous préciser lequel des corps joue le rôle d'acide et lequel celui de base: HCl et Cl^-; $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4; NH_3 et NH_4^+; HSO_3^- et SO_3^{2-}.

561. Dans les réactions acide-base indiquées déterminer la fonction (acide ou basique) de chacune des espèces intervenant dans la réaction

a) $H_2S + CN^- \rightleftharpoons HS^- + HCN$

b) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

c) $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$

d) $HCO_3^- + NH_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + NH_4^+$

Indiquer le sens dans lequel l'équilibre de chaque réaction est déplacé.

562. Dans chacune des séries ci-après disposer les molécules et les ions selon l'ordre d'accroissement de leur basicité:

a) Cl^-, I^-, F^-, Br^-

b) HSe^-, HS^-, OH^-

c) NH_3, HF, H_2O

5. Produit de solubilité

Dans la solution saturée d'un électrolyte fort peu soluble, on observe un équilibre entre le précipité (phase solide) de l'électrolyte et les ions de l'électrolyte en solution, par exemple:

$$\underset{\text{en phase solide}}{BaSO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{en solution}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}}$$

Etant donné que l'état des ions d'une solution électrolytique est défini par leurs activités, la constante d'équilibre de ce dernier processus s'écrira:

$$K = \frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}}$$

Le dénominateur de cette fraction (l'activité du sulfate de baryum solide) est une quantité constante. Le produit Ka_{BaSO_4} est donc également constant à une température donnée. Il s'ensuit que le produit des activités des ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} est aussi une constante dite *produit de solubilité* et désignée par les lettres PS:

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = PS_{BaSO_4}$$

Le produit des activités des ions d'un électrolyte peu soluble contenus dans sa solution saturée (produit de solubilité) est une constante à chaque température donnée.

Si l'électrolyte est très peu soluble, la force ionique de sa solution saturée est voisine de zéro, les coefficients d'activité des ions étant très proches de l'unité. Dans ces cas-là, il est possible de remplacer le produit des activités des ions figurant dans l'expression pour le produit de solubilité par le produit de leurs concentrations. Ainsi, la force ionique de la solution saturée de $BaSO_4$ est de l'ordre de 10^{-5}. Le produit de solubilité de $BaSO_4$ peut donc s'écrire sous la forme suivante:

$$PS_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Dans tous les exemples et problèmes qui figurent ci-après, sauf les cas spécifiés, on ne tient pas compte de l'écart éventuel à l'unité des coefficients d'activité des ions et le produit de solubilité s'y traduit par des concentrations des ions correspondants.

Lorsqu'une molécule d'électrolyte forme, en se dissociant, deux ou plusieurs ions identiques, les concentrations (les activités) de ces ions sont à élever à la puissance correspondante dans l'expression pour le produit de solubilité, par exemple:

$$PS_{CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]^2 \text{ et } PS_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Si, dans la solution saturée d'un électrolyte, la concentration d'un des ions augmente (suite, par exemple, à l'introduction d'un autre électrolyte comportant le même ion), le produit des concentrations des ions de l'électrolyte devient supérieur au produit de solubilité. Dans ce cas l'équilibre phase solide-solution se déplace dans le sens de la formation du précipité. Ainsi, la *précipitation a lieu lorsque le produit des concentrations des ions d'un électrolyte peu soluble est supérieur à son produit de solubilité.* La précipitation fait varier la concentration de l'autre ion entrant dans la composition de l'électrolyte. Alors, on voit s'installer un nouvel équilibre où le produit des concentrations des ions de l'électrolyte redevient égal au produit de solubilité.

Si, par contre, la concentration d'un des ions présents dans une solution saturée d'électrolyte diminue (cet ion étant fixé par un autre ion par exemple), le produit des concentrations des ions devient inférieur au produit de solubilité rendant la solution non saturée et l'équilibre phase liquide-précipité se déplace dans le sens de la dissolution du précipité. On peut donc dire que la *dissolution du précipité d'un électrolyte peu soluble a lieu lorsque le produit des concentrations de ses ions est inférieur au produit de solubilité.*

On peut se servir des valeurs du produit de solubilité pour calculer la solubilité des électrolytes peu solubles dans l'eau et dans les solutions renfermant d'autres électrolytes. Les valeurs du produit

de solubilité d'une série d'électrolytes figurent dans le *Tableau 8* de l'*Annexe*.

Exemple 1. La solubilité de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ vaut $1,7\cdot10^{-4}$ mol/l à 18 °C. Trouver le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ à cette température.

Réponse. En dissolvant chaque mole de $Mg(OH)_2$, on voit passer en solution 1 mole d'ions Mg^{2+} et deux fois plus d'ions OH^-. La solution saturée de $Mg(OH)_2$ renferme donc les quantités d'ions suivantes:

$$[Mg^{2+}] = 1,7\cdot10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [OH^-] = 3,4\cdot10^{-4} \text{ mol/l}$$

D'où

$$PS_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 1,7\cdot10^{-4}\,(3,4\cdot10^{-4})^2 = 1,96\cdot10^{-11}$$

Exemple 2. Le produit de solubilité de l'iodure de plomb vaut $8\cdot10^{-9}$ à 20 °C. Calculer la solubilité du sel à cette température en mol/l et en g/l.

Réponse. Nous désignerons la solubilité cherchée par s (mol/l). La solution saturée de PbI_2 contient s moles d'ions Pb^{2+} et $2s$ moles d'ions I^- par litre. Il vient

$$PS_{PbI_2} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = s\,(2s)^2 = 4s^3$$

et

$$s = \sqrt[3]{PS_{PbI_2}/4} = \sqrt[3]{8\cdot10^{-9}/4} = 1,3\cdot10^{-3} \text{ mol/l}$$

La masse molaire de PbI_2 étant égale à 461 g/mol, la solubilité de PbI_2 exprimée en g/l vaut $1,3\cdot10^{-3}\cdot461 = 0,6$ g/l.

Exemple 3. De combien de fois la solubilité de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 dans une solution 0,1 *M* d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$ est-elle inférieure à celle qu'il a dans l'eau? Poser que la dissociation de l'oxalate d'ammonium en ions est complète.

Réponse. On commence par calculer la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau. Si l'on désigne par s (mol/l) la concentration du sel dans sa solution saturée, on a le droit d'écrire:

$$PS_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = s^2$$

On en tire, après avoir trouvé la valeur de $PS_{CaC_2O_4}$ dans le *Tableau 8* de l'*Annexe*,

$$s = \sqrt{PS_{CaC_2O_4}} = \sqrt{2\cdot10^{-9}} = 4,5\cdot10^{-5} \text{ mol/l}$$

Maintenant, on va trouver la solubilité du même sel dans une solution 0,1 *M* de $(NH_4)_2C_2O_4$. Cette solubilité sera symbolisée par s'. La concentration des ions Ca^{2+} dans la solution saturée est également s', celle des ions $C_2O_4^{2-}$ étant égale à $(0,1 + s')$. Vu que $s' \ll 0,1$, on peut négliger cette quantité devant 0,1 en considérant que $[C_2O_4^{2-}] = 0,1$ mol/l. Alors on peut écrire

$$PS_{CaC_2O_4} = 2\cdot10^{-9} = s'\cdot0,1 \text{ et } s' = \frac{2\cdot10^{-9}}{0,1} = 2\cdot10^{-8} \text{ mol/l}$$

On constate donc qu'en présence d'oxalate d'ammonium la solubilité de CaC_2O_4 est réduite de $4,5\cdot10^{-5}/(2\cdot10^{-8})$, soit quelque 2200 fois.

Exemple 4. On a mélangé des volumes égaux de solutions 0,02 *N* de chlorure de calcium et de sulfate de sodium. Est-ce qu'on y voit précipiter du sulfate de calcium?

Réponse. On va trouver le produit des concentrations des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} pour le confronter au produit de solubilité du sulfate de calcium. Les concentrations molaires initiales des solutions de $CaCl_2$ et de Na_2SO_4, égales l'une à l'autre, valent chacune 0,01 mol/l. Comme on double le volume total de la solu-

tion en mélangeant deux solutions de départ, les concentrations des ions $[Ca^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$ se réduiront de moitié par rapport aux initiales. On a donc

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0{,}005 = 5\cdot 10^{-3}\ \text{mol/l}$$

On trouve le produit des concentrations des ions:

$$[Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (5\cdot 10^{-3})^2 = 2{,}5\cdot 10^{-5}$$

Selon les données du *Tableau 8* de l'*Annexe*, $PS_{CaSO_4} = 1{,}3\cdot 10^{-4}$. La valeur trouvée du produit des concentrations des ions est plus petite. La solution n'est pas saturée vis-à-vis du sulfate de calcium et ce dernier ne précipite donc pas.

Lorsque la solution saturée d'un électrolyte peu soluble renferme d'autres électrolytes, la force ionique d'une telle solution peut être bien considérable. En pareil cas, le calcul faisant intervenir le produit de solubilité devra tenir compte des coefficients d'activité.

Exemple 5. Le produit de solubilité de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 vaut $2\cdot 10^{-9}$. Déterminer la solubilité de ce sel dans la solution 0,1 *M* d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$.

Réponse. Nous exprimerons le produit de solubilité de CaC_2O_4 par l'activité de ses ions:

$$PS_{CaC_2O_4} = a_{Ca^{2+}}a_{C_2O_4^{2-}} = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]\,f_{Ca^{2+}}f_{C_2O_4^{2-}}$$

En désignant par s la solubilité recherchée du sel, on trouve que $[Ca^{2+}] = s$ mol/l, $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}1$ mol/l. Il vient donc:

$$2\cdot 10^{-8} = 0{,}1\, s f_{Ca^{2+}}f_{C_2O_4^{2-}} \qquad s = 2\cdot 10^{-8}/(f_{Ca^{2+}}f_{C_2O_4^{2-}})$$

Pour aboutir aux valeurs des coefficients d'activité, il est nécessaire de connaître la force ionique de la solution 0,1 *M* de $(NH_4)_2C_2O_4$:

$$I = 0{,}5\,(0{,}2\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 2^2) = 0{,}3$$

Conformément au *Tableau 7* de l'*Annexe*, à cette force ionique répondent les coefficients d'activité des ions à double charge valant 0,42. Alors,

$$s = 2\cdot 10^{-8}/(0{,}42\cdot 0{,}42) = 1{,}1\cdot 10^{-7}\ \text{mol/l}$$

En comparant cette valeur au résultat du calcul approché où les coefficients d'activité des ions n'ont pas été pris en considération (v. l'*Exemple 3*), on constate que le fait de négliger les coefficients d'activité a donné lieu à une erreur importante.

Problèmes[1]

563. A 35 °C, la solubilité de $CaCO_3$ est égale à $6{,}9\cdot 10^{-5}$ mol/l. Calculer le produit de solubilité de ce sel.

564. Calculer le produit de solubilité de $PbBr_2$ à 25 °C, étant donné que la solubilité du sel à cette température est égale à $1{,}32 \times 10^{-2}$ mol/l.

565. A 18 °C, 500 ml d'eau dissolvent 0,0166 g de Ag_2CrO_4. Quel est le produit de solubilité de ce sel?

[1] Se référer, si nécessaire, aux *Tableaux 7* et *8* de l'*Annexe*.

566. La dissolution de 1,16 g de PbI_2 a nécessité 2 l d'eau. Trouver le produit de solubilité du sel.

567. Connaissant le produit de solubilité du carbonate de calcium, trouver la masse de $CaCO_3$ contenue dans 100 ml de sa solution saturée.

568. Trouver la masse de l'argent contenu sous forme d'ions dans un litre de solution saturée de AgBr.

569. Calculer le volume d'eau nécessaire pour dissoudre 1 g de $BaSO_4$ à 25 °C.

570. Calculer le volume de solution saturée de Ag_2S qui contient 1 mg de sel dissous.

571. De combien de fois la solubilité (en mol/l) de $Fe(OH)_2$ dans l'eau est-elle supérieure à celle de $Fe(OH)_3$ à 25 °C?

572. Est-ce que du sulfate d'argent précipite, si on ajoute à une solution 0,02 *M* de $AgNO_3$ le même volume de solution normale de H_2SO_4?

573. 50 ml de solution 0,001 *N* de HCl ont été additionnés de 450 ml de solution 0,0001 *N* de $AgNO_3$. Voit-on précipiter du chlorure d'argent?

574. Est-ce que du chlorure de plomb précipite, si l'on additionne une solution 0,1 *N* de $Pb(NO_3)_2$ du même volume de solution 0,4 *N* de NaCl?

575. De combien de fois diminuera la concentration des ions argent dans une solution saturée de AgCl additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique telle que la concentration de la solution en ions Cl^- devienne égale à 0,03 mol/l?

576. Calculer la solubilité (en mol/l) de CaF_2 dans l'eau et dans une solution 0,05 *M* de $CaCl_2$. De combien de fois la première solubilité est-elle supérieure à la seconde?

577. Par combien faut-il multiplier la solubilité de AgCl dans une solution 0,001 *N* de NaCl pour obtenir sa solubilité dans l'eau? Faire entrer dans le calcul les coefficients d'activité en se référant au *Tableau 7* de l'*Annexe*.

Questions pour l'autocontrôle

578. Dans lequel des cas énumérés la solution de l'électrolyte MX est-elle non saturée: a) $[M^{z+}][X^{z-}] < PS$; b) $[M^{z+}][X^{z-}] = PS$; c) $[M^{z+}][X^{z-}] > PS$?

579. Désignons la solubilité de AgCl dans l'eau, dans une solution 0,01 *M* de $CaCl_2$, dans une solution 0,01 *M* de NaCl et dans une solution 0,05 *M* de $AgNO_3$ respectivement par s_0, s_1, s_2 et s_3. Quelle est la relation entre ces grandeurs: a) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$; b) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$; c) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$; d) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$?

580. On ajoute lentement à de la solution 0,01 *N* de H_2SO_4 une solution renfermant dans un litre 0,01 mole de $CaCl_2$ et

0,01 mole de $SrCl_2$. Quel sel précipitera-t-il le premier: a) $SrSO_4$; b) $CaSO_4$?

581. Les produits de solubilité de NiC_2O_4 et Na_3AlF_6 sont les mêmes ($4 \cdot 10^{-10}$). Choisir la bonne relation entre les solubilités (en mol/l) de ces sels: a) $s_{NiC_2O_4} > s_{Na_3AlF_6}$; b) $s_{NiC_2O_4} = s_{Na_3AlF_6}$; c) $s_{NiC_2O_4} < s_{Na_3AlF_6}$.

582. Les produits de solubilité de $AgBrO_3$ et de Ag_2SO_4 valent respectivement $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-5}$. Indiquez la bonne relation entre les solubilités (s, mol/l) de ces sels: a) $s_{AgBrO_3} < s_{Ag_2SO_4}$; b) $s_{AgBrO_3} \approx s_{Ag_2SO_4}$; c) $s_{AgBrO_2} > s_{Ag_2SO_4}$.

583. Comment variera la solubilité de CaF_2 dans une solution 0,1 *M* de KNO_3 par rapport à sa solubilité dans l'eau: a) elle augmentera; b) elle diminuera; c) elle demeurera inchangée?

6. Réactions d'échange en solution électrolytique. Hydrolyse des sels

A côté des molécules non dissociées d'électrolytes faibles, des solides et des gaz, les réactions d'échange se déroulant dans les solutions d'électrolytes font également intervenir les ions se trouvant en solution. C'est donc l'écriture iono-moléculaire des équations qui traduit le mieux l'essence de ces processus. Dans ces équations, les électrolytes faibles, les composés peu solubles et les gaz sont écrits sous leur forme moléculaire, alors que les électrolytes forts à l'état dissous sont représentés par les ions qui les composent. Ainsi, deux réactions suivantes

$$HClO_4 + NaOH = NaClO_4 + H_2O$$

et

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

(neutralisation d'un acide fort par une base forte) sont exprimées à l'aide d'une même équation iono-moléculaire:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

qui montre que l'essence de ces deux processus est la même: c'est la formation, à partir des ions hydrogène et hydroxyle d'un électrolyte peu dissocié, l'eau.

De même, les équations des réactions

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

et

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaNO_3$$

traduisent toutes les deux le processus de formation d'un électrolyte peu soluble, le sulfate de baryum, à partir des ions Ba^{2+} et SO_4^{2-}:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$

Ces exemples montrent que les *réactions d'échange en solution électrolytique se produisent dans le sens de la fixation des ions qui conduit à la formation de corps peu solubles (précipité ou gaz) ou de molécules d'électrolytes faibles.*

Exemple 1. Ecrire sous la forme iono-moléculaire les équations des réactions entre les substances suivantes: CH_3COONa et H_2SO_4; Na_2CO_3 et HNO_3; HCN et $Ca(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2$ et K_2CrO_4.

Réponse. CH_3COOH, HCN et H_2O étant des électrolytes faibles et CO_2, $PbCrO_4$ des substances peu solubles dans l'eau, les équations en question seront de la forme:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCN + OH^- = CN^- + H_2O$$

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$$

Dans les cas où des corps peu solubles (ou des électrolytes faibles) sont présents aussi bien parmi les substances de départ que parmi les produits de la réaction, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation des corps le moins solubles ou le moins dissociés. Ainsi, en neutralisant un acide faible par une base forte:

$$CH_3COOH + KOH = CH_3COOK + H_2O$$

ou

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

on voit participer à la réaction deux électrolytes faibles: CH_3COOH (acide faible) et l'eau. L'équilibre se trouve sensiblement déplacé vers la formation de l'électrolyte le plus faible, l'eau, dont la constante de dissociation ($1{,}8\cdot10^{-16}$) est de beaucoup inférieure à celle de l'acide acétique ($1{,}8\cdot10^{-5}$). Mais une telle réaction ne sera pas complète: la solution comportera toujours une faible quantité de molécules non dissociées CH_3COOH et d'ions OH^-. Elle n'est pas neutre (comme c'est le cas lors de la neutralisation d'un acide fort par une base forte), mais faiblement alcaline.

D'une façon analogue, la neutralisation d'une base faible par un acide fort:

$$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ou

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

se caractérise par un déplacement considérable de l'équilibre vers la droite (formation de l'électrolyte le plus faible qui est l'eau), mais la solution garde, à l'équilibre, une petite quantité de molécules non dissociées $Zn(OH)_2$ et d'ions H^+. La solution est faiblement acide.

Les réactions de neutralisation où interviennent des acides ou des bases faibles sont donc réversibles: elles se déroulent non seule-

ment dans le sens direct, mais aussi dans le sens inverse. Cela veut dire que si l'on dissout dans l'eau un sel comportant un anion d'acide faible ou un cation de base faible, on observera l'*hydrolyse*: interaction d'échange sel-eau qui conduit à la formation d'un acide faible ou d'une base faible.

Si le sel est formé par un acide faible et une base forte, l'hydrolyse fait surgir des ions hydroxyle, la solution devenant basique:

$$KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

On voit que c'est l'anion du sel qui est hydrolysé en pareil cas.

Quand on hydrolyse un sel formé par un acide fort et une base faible, c'est le cation du sel qui subit l'hydrolyse. La solution devient acide étant enrichie en ions hydrogène:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)Cl + HCl$$
$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$$

Lorsque l'eau agit sur un sel issu de l'interaction d'un acide faible et d'une base faible, l'hydrolyse affecte simultanément le cation et l'anion du sel. Ainsi, lors de l'hydrolyse de l'acétate de plomb:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)CH_3COO + CH_3COOH$$

on est en présence de deux processus parallèles:

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$$

et

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Dans ce cas, la réaction de la solution dépend de la force relative de l'acide et de la base formant le sel. Si $K_a \approx K_b$, le cation et l'anion sont hydrolysés dans une même mesure et la solution est neutre. Si $K_a > K_b$, l'hydrolyse du cation est plus poussée que celle de l'anion, la solution comportera plus d'ions H^+ que d'ions OH^- présentant une réaction faiblement acide. Enfin, si $K_a < K_b$, c'est l'anion du sel qui est hydrolysé de préférence, la réaction de la solution est faiblement basique.

Les sels formés par un acide fort et une base forte ne sont pas hydrolysables, la réaction de neutralisation, inverse de l'hydrolyse, étant dans ce cas pratiquement irréversible (complète).

L'hydrolyse d'un sel formé par un acide faible HA et une base forte est caractérisée par la *constante d'hydrolyse* K_h:

$$K_h = \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

Ici K_{H_2O} est le produit ionique de l'eau.

Comme le montre la dernière relation, plus un acide est faible (plus sa constante de dissociation est petite), plus la constante de dissociation du sel qu'il forme est élevée.

On a de même pour le sel d'une base faible MOH et d'un acide fort :

$$K_h = \frac{[H^+]\,[MOH]}{M^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

La constante K_h est d'autant plus élevée que la base MOH est plus faible (K_b plus petite).

On appelle *degré d'hydrolyse h* la fraction de l'électrolyte ayant subie l'hydrolyse. Cette grandeur est liée à la constante d'hydrolyse K_h par une équation analogue à la loi de dilution d'Ostwald pour la dissociation d'un électrolyte faible :

$$K_h = h^2C_M/(1 - h)$$

Le plus souvent, la partie hydrolysée d'un sel est très petite et la concentration des produits de l'hydrolyse insignifiante. Dans ces cas-là, $h \ll 1$, ce qui permet de négliger cette quantité dans le dénominateur de la dernière formule. Alors, la liaison entre K_h et h se traduit par des relations plus simples :

$$K_h = h^2C_M \text{ soit } h = \sqrt{K_h/C_M}$$

Selon la dernière équation, moins la concentration d'un sel est importante, plus son degré d'hydrolyse est élevé. En d'autres termes, lors de la dilution de la solution d'un sel hydrolysable son degré d'hydrolyse augmente.

Exemple 2. Calculer le degré d'hydrolyse de l'acétate de potassium dans sa solution 0,1 *M* et le pH de la solution.

Réponse. La réaction d'hydrolyse en question s'écrit :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Pour calculer le degré d'hydrolyse, on trouve tout d'abord la constante d'hydrolyse. Pour le faire, on utilisera la valeur de la constante de dissociation de l'acide acétique ($1{,}8\cdot10^{-5}$) qui figure au *Tableau 6* de l'*Annexe* :

$$K_h = K_{H_2O}/K_a = 10^{-14}/(1{,}8\cdot10^{-5}) = 5{,}56\cdot10^{-10}$$

Maintenant, on peut trouver le degré d'hydrolyse :

$$h = \sqrt{K_h/C_M} = \sqrt{5{,}56\cdot10^{-10}/0{,}1} = 7{,}5\cdot10^{-5}$$

En calculant le pH, il faut tenir compte du fait que l'hydrolyse de chaque anion CH_3COO^- fournit un ion hydroxyle. Si C_M (mol/l) est la concentration initiale des anions hydrolysables et h la proportion de ces anions ayant subi l'hydrolyse, il se formera hC_M moles d'ions OH^- par litre. Il vient :

$$[OH^-] = hC_M = 7{,}5\cdot10^{-5}\cdot0{,}1 = 7{,}5\cdot10^{-6} \text{ mol/l}$$

Par conséquent

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(7{,}5\cdot10^{-6}) = -(\bar{6},88) = -(-5{,}12) = 5{,}12$$

D'où

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,12 = 8,88$$

L'hydrolyse des sels formés par les acides polybasiques faibles se déroule en plusieurs stades, les premiers stades de l'hydrolyse fournissant des sels acides. Ainsi, au cours de l'hydrolyse du carbonate de potassium, l'ion CO_3^{2-} fixe un ion hydrogène en formant l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

ou, sous la forme moléculaire,

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + KOH$$

C'est le premier stade de l'hydrolyse. La constante d'hydrolyse correspondante est déterminée par la valeur de la constante de dissociation de l'acide résultant de l'hydrolyse (HCO_3^-), c'est-à-dire par celle de la deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 ($4,7 \cdot 10^{-11}$). Il vient:

$$K_{h1} = K_{H_2O}/K_{a2} = 10^{-14}/(4,7 \cdot 10^{-11}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

L'hydrolyse est freinée du fait de l'accumulation des ions OH^- en solution. Mais si l'on arrive à fixer les ions hydroxyle formés (en ajoutant, par exemple, de l'acide à la solution), l'anion HCO_3^- est hydrolysé à son tour (deuxième stade de l'hydrolyse):

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

soit, sous la forme moléculaire,

$$KHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + KOH$$

La constante d'hydrolyse du second stade dépend de la valeur de la première constante de dissociation de l'acide carbonique ($4,5 \cdot 10^{-7}$):

$$K_{h2} = K_{H_2O}/K_{a1} = 10^{-14}/(4,5 \cdot 10^{-7}) = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

On peut constater que $K_{h2} \ll K_{h1}$. Cela provient du fait que la première constante de dissociation d'un acide est, en règle générale, beaucoup plus élevée que sa deuxième constante de dissociation. Un calcul approché portant sur l'hydrolyse d'un sel d'acide polybasique faible peut donc ne tenir compte que du premier stade de l'hydrolyse.

L'hydrolyse des sels formés par les bases faibles des métaux polyvalentes se déroule également en plusieurs stades. Le premier stade conduit à un sel basique, par exemple:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnOHCl + HCl$$

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$

Le second stade est l'interaction avec l'eau du sel basique formé (ou, plus précisément, de l'hydroxocation correspondant):

$$ZnOHCl + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + HCl$$
$$ZnOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+$$

Dans ces cas-là, la constante K_{h1} est de beaucoup supérieure à K_{h2}. Le second stade de l'hydrolyse ne se produit pratiquement pas, si les ions H^+ qui se forment ne sont pas liés.

Exemple 3. Déterminer le pH de la solution 0,1 *M* d'orthophosphate de potassium.

Réponse. Nous considérerons que l'hydrolyse ne se produit, pratiquement, que suivant le premier stade:

$$K_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KOH$$
$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$$

Pour ce stade, la constante d'hydrolyse dépend de la constante de dissociation de l'acide faible HPO_4^{2-} qui se forme, soit de la troisième constante de dissociation de l'acide orthophosphorique ($1{,}3\cdot10^{-12}$):

$$K_{h1} = K_{H_2O}/K_3 = 10^{-14}/(1{,}3\cdot10^{-12}) = 7{,}7\cdot10^{-3}$$

On trouve le degré d'hydrolyse:

$$h = \sqrt{K_{h1}/C_M} = \sqrt{7{,}7\cdot10^{-3}/0{,}1} = 2{,}8\cdot10^{-2}$$

La concentration des ions hydroxyle formés est égale à hC_M, soit $[OH^-] = 2{,}8\cdot10^{-2}\cdot0{,}1 = 2{,}8\cdot10^{-3}$. D'où $pOH = -\log(2{,}8\cdot10^{-3}) = 2{,}55$.

On obtient définitivement

$$pH = 14 - pOH = 11{,}45$$

En introduisant un réactif fixant les ions H^+ ou OH^- issus de l'hydrolyse dans une solution d'un sel hydrolysable, on voit agir le principe de Le Chatelier: l'équilibre se déplace de façon à accentuer l'hydrolyse qui peut alors être complète et conduire aux produits finals. Dans ce cas, il est possible de lier les ions H^+ (ou OH^-) en molécules d'eau en introduisant non seulement une base (un acide), mais aussi un autre sel dont l'hydrolyse fournit des ions OH^- (ou H^+). Les ions H^+ et OH^- se neutraliseront mutuellement en intensifiant l'hydrolyse des deux sels pour conduire à la formation des produits finals de l'hydrolyse. Ainsi, si l'on mélange les solutions de Na_2CO_3 et de $AlCl_3$ qui présentent respectivement un excès d'ions OH^- et un excès d'ions H^+, l'amplification réciproque de l'hydrolyse aboutit au dégagement de CO_2 et à la précipitation de $Al(OH)_3$:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$
$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

C'est le moins soluble des produits possibles de l'hydrolyse qui précipite en pareil cas. Ainsi, le carbonate d'hydroxocuivre $(CuOH)_2CO_3$ est moins bien soluble que l'hydroxyde de cuivre

$Cu(OH)_2$. Voilà pourquoi, en réunissant les solutions de $CuSO_4$ et de Na_2CO_3, c'est $(CuOH)_2CO_3$ que l'on obtient en tant que produit final de l'hydrolyse:

$$2CuSO_4+2Na_2CO_3+H_2O=(CuOH)_2CO_3\downarrow+CO_2\uparrow+2Na_2SO_4$$

$$2Cu^{2+}+2CO_3^{2-}+H_2O=(CuOH)_2CO_3\downarrow+CO_2\uparrow$$

Un changement de température peut également déplacer l'équilibre de l'hydrolyse. Comme la réaction de neutralisation, processus inverse de l'hydrolyse, se déroule avec dégagement de chaleur, la réaction d'hydrolyse est un processus endothermique. En élevant la température on favorise l'hydrolyse, une température plus basse l'affaiblit.

Problèmes [1]

584. Ecrire l'équation iono-moléculaire des réactions aboutissant à des précipités peu solubles ou des gaz: a) $Pb(NO_3)_2 + KI$; b) $NiCl_2 + H_2S$; c) $K_2CO_3 + HCl$; d) $CuSO_4 + NaOH$; e) $CaCO_3 + HCl$; f) $Na_2SO_3 + H_2SO_4$; g) $AlBr_3 + AgNO_3$.

585. Ecrire l'équation iono-moléculaire des réactions donnant des composés peu dissociés: a) $Na_2S + H_2SO_4$; b) $FeS + HCl$; c) $HCOOK + HNO_3$; d) $NH_4Cl + Ca(OH)_2$; e) $NaOCl + HNO_3$.

586. Ecrire l'équation iono-moléculaire des réactions de neutralisation: a) $HCl + Ba(OH)_2$; b) $HF + KOH$; c) $Fe(OH)_3 + HNO_3$; d) $CH_3COOH + NH_4OH$; e) $HNO_2 + NH_4OH$; f) $H_2S + NH_4OH$.

Indiquer celles des réactions ci-dessus qui sont réversibles et celles qui ne le sont pas.

587. Ecrire sous la forme moléculaire les équations des réactions traduites par les équations iono-moléculaires suivantes:

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$$

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$$

588. Ecrire sous leur forme iono-moléculaire les équations des réactions entre les solutions aqueuses des substances suivantes: a) $NaHCO_3$ et HCl; b) $FeCl_3$ et KOH; c) $Pb(CH_3COO)_2$ et Na_2S; d) KHS et H_2SO_4; e) $Zn(NO_3)_2 + KOH$ (en excès); f) $Ca(OH)_2 + CO_2$; g) $Ca(OH) + CO_2$ (en excès).

Indiquer, pour chaque cas, la cause du déplacement de l'équilibre vers la réaction directe.

589. Lesquels des sels énumérés sont hydrolysables: $NaCN$, KNO_3, $KOCl$, $NaNO_2$, NH_4CH_3COO, $CaCl_2$, $NaClO_4$, $KHCOO$, KBr?

[1] En calculant les constantes d'hydrolyse utiliser, si nécessaire, les données du *Tableau 6* de l'*Annexe*.

Ecrire l'équation iono-moléculaire de l'hydrolyse et indiquer la réaction de la solution aqueuse pour chaque sel hydrolysable.

590. Indiquer les sels hydrolysables: $ZnBr_2$, K_2S, $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, K_2CO_3, Na_3PO_4, $CuCl_2$. Pour les sels hydrolysables écrire l'équation moléculaire et iono-moléculaire de chaque stade d'hydrolyse, indiquer la réaction de la solution aqueuse du sel.

591. Quelle couleur prendra le tournesol dans les solutions aqueuses de KCN, NH_4Cl, K_2SO_3, $NaNO_3$, $FeCl_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4? Donnez une réponse argumentée.

592. Calculer la constante d'hydrolyse du fluorure de potassium, déterminer le degré d'hydrolyse de ce sel dans sa solution 0,01 *M* et le pH de la solution.

593. Calculer la constante d'hydrolyse du chlorure d'ammonium, déterminer le degré d'hydrolyse de ce sel dans sa solution 0,01 *M* et le pH de la solution.

594. Déterminer le pH d'une solution 0,02 *N* de carbonate de sodium Na_2CO_3 en ne tenant compte que du premier stade d'hydrolyse.

595. Comparer le degré d'hydrolyse du sel et le pH du milieu dans les solutions 0,1 *M* et 0,001 *M* de cyanure de potassium.

596. A 60 °C, le produit ionique de l'eau $K_{H_2O} = 10^{-13}$. En admettant que la constante de dissociation de l'acide hypochloreux ne varie pas avec la température, déterminer le pH d'une solution 0,001 *N* de KOCl à 25 et à 60 °C.

597. Le pH d'une solution 0,1 *M* du sel de sodium d'un acide organique monobasique vaut 10. Calculer la constante de dissociation de cet acide.

598. En partant des valeurs des constantes de dissociation des bases et des acides correspondants, indiquer la réaction des solutions aqueuses des sels suivants: NH_4CN, NH_4F, $(NH_4)_2S$.

599. L'indicateur rouge de méthyle vire au rouge à $pH < 3{,}1$, au jaune à $pH > 6{,}3$ et demeure orangé quand le pH a les valeurs intermédiaires. Quelle coloration prendra l'indicateur dans une solution 0,1 *M* de NH_4Br?

600. La solution de NaH_2PO_4 est faiblement acide, celle de Na_3PO_4 fortement basique. Expliquer ces faits en les illustrant par les équations iono-moléculaires correspondantes.

601. Pourquoi la solution de $NaHCO_3$ est-elle faiblement basique et celle de $NaHSO_3$ faiblement acide?

602. Quand on mélange les solutions aqueuses de $Cr(NO_3)_3$ et de Na_2S, de l'hydroxyde de chrome (III) précipite et un gaz se dégage. Etablir les équations moléculaire et iono-moléculaire de la réaction qui se produit.

Questions pour l'autocontrôle

603. Dans quel sens sera déplacé l'équilibre de la réaction

$$AgI(c) + NaCl(aq) \rightleftharpoons AgCl(c) + NaI(aq)$$

a) dans celui de la réaction directe; b) dans celui de la réaction inverse?

604. Dans quel sens sera déplacé, en solution dans l'eau, l'équilibre de la réaction

$$CH_3COONa + CH_2ClCOOH \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_2ClCOONa$$

a) vers la réaction directe; b) vers la réaction inverse?

605. Indiquer l'ordre de disposition des solutions de même concentration moléculaire qui correspond à l'accroissement de leur pH: a) NH_4Cl-$NaNO_3$-$CH_2ClCOONa$-NaF-CH_3COONa-$NaCN$; b) $NaCN$-CH_3COONa-NaF-$CH_2ClCOONa$-$NaNO_3$-NH_4Cl.

606. Une solution d'acide et une solution de base sont mélangées en proportions équivalentes. Pour lesquelles des paires acide + + base ci-dessous la solution présentera-t-elle une réaction neutre: a) $NH_4OH + HCl$; b) $NH_4OH + CH_3COOH$; c) $NaOH + HCl$; d) $NaOH + CH_3COOH$?

607. Lesquels des sels énumérés ci-après forment, par hydrolyse partielle, des sels basiques: a) $Cr_2(SO_4)_3$; b) Na_2CO_3; c) $AgNO_3$; d) $AlCl_3$?

608. La coloration du tournesol varie pour les pH compris entre 5 et 8,3. Comment sera colorée une solution 0,001 *M* d'acétate de sodium CH_3COONa ($K_h = 5{,}6 \cdot 10^{-9}$) additionnée de tournesol: a) en rouge; b) en violet; c) en bleu?

609. Le méthylorange vire du rouge au jaune pour les pH compris entre 3,2 et 4,4. Quelle couleur prendra une solution aqueuse 0,1 *M* d'acétate d'ammonium CH_3COONH_4 additionnée de méthylorange: a) rouge; b) orangée; c) jaune?

610. Les constantes de dissociation de l'acide azothydrique HN_3 et de l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH sont approximativement les mêmes. Quelle sera la relation entre les valeurs du pH des solutions de NaN_3 (pH_1) et de NH_4NO_3 (pH_2) de même concentration molaire: a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 \approx pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

Parce que 1° les deux sels sont hydrolysés dans une même mesure; 2° l'hydrolyse porte sur le cation d'un des sels et sur l'anion de l'autre.

611. Lesquels des réactifs ci-après amplifient l'hydrolyse de $FeCl_3$ étant ajoutés à sa solution: a) HCl; b) $NaOH$; c) $ZnCl_2$; d) Na_2CO_3; e) NH_4Cl; f) Zn; g) H_2O?

CHAPITRE VIII

RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION. PRINCIPES DE L'ÉLECTROCHIMIE

1. Degré d'oxydation. Oxydation et réduction

On définit le *degré d'oxydation* d'un élément dans ses composés comme le nombre d'électrons déplacés de l'atome de cet élément vers les autres atomes du composé (oxydabilité positive) ou des autres atomes vers l'atome de l'élément considéré (oxydabilité négative).

Pour calculer le degré d'oxydation d'un élément combiné, on part des principes suivants: 1° les degrés d'oxydation des éléments dans les corps simples sont posés nuls; 2° la somme algébrique des degrés d'oxydation de tous les atomes d'une molécule est nulle; 3° un degré d'oxydation constant à l'état combiné est caractéristique des métaux alcalins (+1), des métaux du sous-groupe principal du groupe II, du zinc et du cadmium (+2); 4° l'hydrogène est au degré +1 dans tous ses composés, à l'exception des hydrures (NaH, CaH_2 . . .) où son degré d'oxydation vaut —1; 5° le degré d'oxydation de l'oxygène est égal à —2 dans tous ses composés, à l'exception des peroxydes (—1) et du fluorure d'oxygène OF_2 (+2).

En se servant de ces règles, il est, par exemple, facile de voir que dans les combinaisons NH_3, N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, HNO_2, NO_2 et HNO_3 le degré d'oxydation de l'azote vaut respectivement —3, —2, —1, +1, +2, +3, +4, +5.

On appelle *réactions d'oxydoréduction* celles qui font varier le degré d'oxydation d'un ou de plusieurs éléments entrant dans la composition des espèces réagissantes. Lorsqu'un atome cède des électrons et que son degré d'oxydation croît en conséquence, c'est ce qu'on appelle *oxydation*. La *réduction* a lieu lorsqu'un atome fixe des électrons et que son degré d'oxydation baisse.

Le corps comportant un élément oxydable est dit *réducteur*. Le corps porteur d'un élément susceptible de réduction est dit *oxydant*. Ainsi, dans la réaction

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

le degré d'oxydation de l'aluminium croît de 0 à +3. L'aluminium y agit en réducteur. Au cours de cette réaction, l'aluminium libre (forme réduite) s'oxyde en forme oxydée (aluminium au degré +3) couplée à cette première. Le degré d'oxydation de l'oxygène y passe de 0 à —2. L'oxygène se comporte donc en oxydant. La forme oxydée de l'oxygène (oxygène libre) se trouve réduite au bout de cette réaction (oxygène au degré —2). Les deux processus, l'oxydation et la

réduction, sont simultanés. Le nombre total des électrons cédés par le réducteur y est égal au nombre total des électrons fixés par l'oxydant.

La réaction ci-dessus fait intervenir deux corps, dont l'un sert d'oxydant (oxygène) et l'autre de réducteur (aluminium). C'est un exemple des réactions d'*oxydoréduction intermoléculaire.* La réaction

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

représente les réactions d'*autooxydation-autoréduction* (de *disproportionation*) où l'on voit se former, en même temps, des composés qui renferment l'élément considéré dans un état plus oxydé et plus réduit que son état initial. Le corps de départ s'y comporte aussi bien en oxydant qu'en réducteur. Dans la dernière réaction, l'acide phosphoreux H_3PO_3 (phosphore au degré +3) est en même temps un oxydant, le phosphore se voyant réduit au degré d'oxydation —3 (PH_3), et un réducteur, le phosphore étant oxydé au degré +5 (H_3PO_4). De telles réactions sont possibles, si l'élément correspondant a, dans le composé de départ, un degré d'oxydation intermédiaire. Ainsi, dans le cas considéré, le degré d'oxydation du phosphore dans le composé initial (+3) présente une valeur intermédiaire entre les degrés d'oxydation possibles maximal (+5) et minimal (—3) de cet élément.

Dans la réaction

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

c'est le chrome qui est réduit de +6 à +3, alors que l'azote s'oxyde en passant du degré —3 au degré 0. Les deux éléments entrent dans la composition d'un même corps de départ : il s'agit d'une réaction d'*oxydoréduction intramoléculaire.* C'est le cas, notamment, de nombreuses réactions de décomposition thermique des corps composés.

Problèmes

612. Déterminer le degré d'oxydation du soufre dans les composés suivants: SO_2, H_2S, Na_2SO_3, CS_2, H_2SO_4, As_2S_3.

613. Déterminer le degré d'oxydation du chrome dans les composés suivants: K_2CrO_4, Cr_2O_3, $Fe(CrO_2)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Na_3[Cr(OH)_6]$.

614. Indiquer les processus qui sont une oxydation et ceux où il s'agit d'une réduction : $S \rightarrow SO_4^{2-}$; $S \rightarrow S^{2-}$; $Sn \rightarrow Sn^{4+}$; $K \rightarrow K^+$; $Br_2 \rightarrow 2Br^-$; $2H^+ \rightarrow H_2$; $H_2 \rightarrow 2H^-$; $V^{2+} \rightarrow VO_3^-$; $Cl^- \rightarrow ClO_3^-$; $IO_4^- \rightarrow I_2$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$.

615. Indiquer les processus où l'azote est oxydé et ceux où il est réduit, préciser comment le degré d'oxydation de l'azote varie dans chacun des cas: $NH_4^+ \rightarrow N_2$; $NO_3^- \rightarrow NO$; $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$; $NO_2 \rightarrow NO_2^-$.

616. Lesquelles des réactions ci-dessous sont celles d'oxydoréduction ?

a) $H_2 + Br_2 = 2HBr$
b) $NH_4Cl = NH_3 + HCl$
c) $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$
d) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$
e) $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$
f) $Fe + S = FeS$

617. Pour les réactions ci-après indiquer les corps qui jouent le rôle d'oxydants et ceux qui agissent en réducteurs. Préciser les éléments qui sont responsables de leur comportement :

a) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$
b) $Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$
c) $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
d) $3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$

618. Lesquelles de ces réactions sont celles d'oxydoréduction intermoléculaire, d'oxydoréduction intramoléculaire et de disproportionation ?

a) $4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$
b) $H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$
c) $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$
d) $4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$
e) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$
f) $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 4H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

Questions pour l'autocontrôle

619. Parmi les réactions énumérées indiquer celles d'oxydoréduction :

a) $Cr_2(SO_4)_3 + 6RbOH = 2Cr(OH)_3 + 3Rb_2SO_4$
b) $2Rb + 2H_2O = 2RbOH + H_2$
c) $2CuI_2 = 2CuI + I_2$
d) $NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$
e) $2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$

620. Lesquelles de ces transformations sont des réactions de disproportionation ?

a) $S + KOH \rightarrow K_2SO_3 + K_2S + H_2O$
b) $Au_2O_3 \rightarrow Au + O_2$
c) $HCl + CrO_3 \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$

d) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$

e) $N_2H_4 \rightarrow N_2 + NH_3$

f) $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$

621. En quels produits peut-on oxyder l'eau: a) en O_2 et H^+; b) en OH^- et H_2; c) en $2OH^-$?

622. Dans lesquelles des transformations ci-après l'oxygène se comporte-t-il en réducteur?

a) $Ag_2O \rightarrow Ag + O_2$

b) $F_2 + H_2O \rightarrow HF + O_2$

c) $NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

d) $AgNO_3 + KOH + H_2O_2 \rightarrow Ag + KNO_3 + O_2$

2. Oxydants et réducteurs

Les éléments qui présentent leur degré d'oxydation supérieur ne peuvent que se réduire, leurs atomes n'étant capables qu'accepter des électrons: c'est le cas du soufre au degré +6 (H_2SO_4), de l'azote au degré +5 (HNO_3, nitrates), du manganèse au degré +7 (permanganates), du chrome au degré +6 (chromates et dichromates), du plomb au degré +4 (PbO_2) et ainsi de suite.

Par contre, les éléments présentant leur degré d'oxydation inférieur ne peuvent que s'oxyder, leurs atomes n'étant aptes qu'à céder des électrons: le soufre au degré —2 (H_2S et sulfures métalliques), l'azote au degré —3 (NH_3 et ses dérivés), l'iode au degré —1 (HI et iodures métalliques), etc.

Les corps qui comportent des éléments présentant des degrés d'oxydation intermédiaires se caractérisent par une *dualité oxydation-réduction*. Ces composés peuvent soit fixer, soit céder des électrons suivant la nature du corps sur lequel ils réagissent et les conditions de la réaction.

On trouvera ci-après les caractéristiques de quelques oxydants et réducteurs d'intérêt pratique.

Oxydants

1° Les propriétés oxydantes sont caractéristiques des non-métaux types (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2) à l'état libre. Les halogènes, lorsqu'ils sont des oxydants, prennent le degré d'oxydation —1. Leurs propriétés oxydantes vont décroissant quand on passe du fluor à l'iode:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

$$I_2 + H_2S = 2HI + S$$

L'oxygène, en se réduisant, passe au degré d'oxydation —2 (H_2O ou OH^-);

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O$$

$$4FeSO_4+O_2+2H_2O=4(FeOH)SO_4$$

2° Les oxydants les plus importants parmi les acides oxygénés et leurs sels sont $KMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, acide sulfurique concentré, acide nitrique et nitrates, oxoacides des halogènes et leurs sels.

Le permanganate de potassium, dont les propriétés oxydantes sont dues à Mn (VII), est réduit en plusieurs produits différents, suivant l'acidité du milieu: il donne Mn^{2+} en milieu acide (manganèse au degré +2), MnO_2 en milieu neutre ou faiblement basique (degré d'oxydation +4), l'ion manganate MnO_4^{2-} en milieu fortement basique (degré d'oxydation +6):

$$5K_2SO_3+2KMnO_4+3H_2SO_4=6K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O$$

$$3K_2SO_3+2KMnO_4+H_2O=3K_2SO_4+2MnO_2+2KOH$$

$$K_2SO_3+2KMnO_4+2KOH=K_2SO_4+2K_2MnO_4+H_2O$$

Le chromate et le dichromate de potassium (K_2CrO_4 et $K_2Cr_2O_7$) sont des oxydants en milieu acide, se réduisant en ion Cr^{3+}. Vu que l'équilibre

$$2CrO_4^{2-}+2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$$

est déplacé vers la droite en milieu acide, c'est l'ion $Cr_2O_7^{2-}$ qui sert d'oxydant:

$$K_2Cr_2O_7+3H_2S+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3S+K_2SO_4+7H_2O$$

L'acide sulfurique concentré doit ses propriétés oxydantes au soufre au degré +6, ce dernier pouvant se réduire jusqu'aux degrés d'oxydation +4 (SO_2), 0 (soufre libre) ou —2 (H_2S). La composition des produits de la réduction dépend principalement de l'activité du réducteur, ainsi que des proportions du réducteur et de l'acide sulfurique, de la concentration de l'acide et de la température du système. La réduction est d'autant plus poussée que le réducteur est plus actif et que la concentration de l'acide est plus élevée. Ainsi, les métaux peu actifs (Cu, Sb . . .), l'hydrogène bromé et certains non-métaux réduisent l'acide sulfurique concentré en SO_2:

$$Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2+2H_2O$$

$$2HBr+H_2SO_4=Br_2+SO_2+2H_2O$$

$$C(\text{charbon})+2H_2SO_4=CO_2+2SO_2+2H_2O$$

Les métaux actifs (Mg, Zn . . .) réduisent H_2SO_4 concentré en soufre libre ou en sulfure d'hydrogène [1]:

$$3Mg+4H_2SO_4=3MgSO_4+S+4H_2O$$

$$4Zn+5H_2SO_4=4ZnSO_4+H_2S+4H_2O.$$

[1] Parfois, la réduction de l'acide sulfurique conduit à un mélange de H_2S, S et SO_2, dont les proportions peuvent varier.

L'acide nitrique doit son caractère oxydant à l'azote au degré +5. Le pouvoir oxydant de HNO_3 augmente parallèlement à sa concentration. A l'état concentré, l'acide nitrique oxyde la plupart des éléments jusqu'à leur degré d'oxydation supérieur. La nature des produits de la réduction de HNO_3 est fonction de l'activité du réducteur et de la concentration de l'acide. L'azote est réduit d'autant plus que le réducteur est plus actif et l'acide plus dilué:

$$\xleftarrow{\text{concentration de l'acide}}$$
$$NO_2 \quad NO \quad N_2O \quad N_2 \quad NH_4^+$$
$$\xrightarrow[\text{activité du réducteur}]{}$$

Voilà pourquoi l'action de HNO_3 concentré sur les non-métaux ou les métaux peu actifs conduit au dioxyde d'azote:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$
$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Quand un acide nitrique plus dilué agit sur un métal peu actif, on peut voir se dégager de l'oxyde d'azote (II):

$$3Cu + 8HNO_3 \text{ (à 35\%)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

alors que sa réaction sur un métal actif conduit à l'oxyde d'azote (I) ou à l'azote libre [1]:

$$4Zn + 10HNO_3 \text{ (dilué)} = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$
$$5Zn + 12HNO_3 \text{ (dilué)} = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$$

Un acide nitrique très dilué est réduit par les métaux actifs en ions ammonium qui forme avec l'acide le nitrate d'ammonium:

$$4Mg + 10HNO_3 \text{ (très dilué)} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

A la différence de l'ion SO_4^{2-}, l'ion NO_3^- manifeste son caractère oxydant aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En solution, les métaux actifs réduisant l'ion NO_3^- en NH_3:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

alors qu'à l'état fondu cette réaction conduit aux nitrites correspondants:

$$Zn + KNO_3 + 2KOH = K_2ZnO_2 + KNO_2 + H_2O.$$

Les oxoacides des halogènes (tels que $HOCl$, $HClO_3$, $HBrO_3$) et leurs sels, en agissant comme des oxydants, voient normalement leur halogène réduit au degré —1 (pour le chlore et le brome) ou 0 (pour l'iode):

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$KBrO + MnCl_2 + 2KOH = KBr + MnO_2 + 2KCl + H_2O$$
$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

[1] En règle générale, c'est un mélange de produits de la réduction de HNO_3 qui se forme dans ce cas-là.

3° L'hydrogène au degré +1 ne se comporte ordinairement en oxydant que dans les solutions d'acides (en agissant, en règle générale, sur les métaux qui précèdent l'hydrogène dans la série de tensions):

$$Mg + H_2SO_4 \text{ (dilué)} = MgSO_4 + H_2$$

Pourtant, l'hydrogène de l'eau peut aussi se révéler oxydant en présence d'un réducteur puissant:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

4° Les ions métalliques au degré d'oxydation supérieur (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} . . .) passent, en remplissant leur fonction d'oxydant, à un degré d'oxydation inférieur:

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

$$2HgCl_2 + SnCL_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

Réducteurs

1° Parmi les corps élémentaires, les réducteurs typiques sont les métaux actifs (alcalins et alcalinoterreux, zinc, aluminium, fer et autres), ainsi que certains non-métaux: hydrogène, carbone (à l'état de charbon ou de coke), phosphore, silicium. En milieu acide, les métaux sont oxydés en ions positifs. En milieu alcalin, les métaux formant des hydroxydes amphotères (zinc, aluminium, étain...) entrent dans la composition d'anions ou de complexes hydroxo. Le carbone s'oxyde le plus souvent en CO ou CO_2, le phosphore, soumis à l'action d'un oxydant fort, en H_3PO_4.

2° Dans les acides non oxygénés (HCl, HBr, HI, H_2S) et leurs sels, c'est l'anion qui est porteur du caractère réducteur. En s'oxydant, ces anions forment ordinairement des corps élémentaires. Dans la série des ions halogénures, les propriétés réductrices s'accentuent de Cl^- à I^-.

3° Les hydrures alcalins et alcalinoterreux qui renferment l'ion H^- sont aisément oxydés en hydrogène libre, manifestant par là leur caractère réducteur:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

4° Les métaux présentant un degré d'oxydation inférieur (ions Sn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^+, Hg_2^{2+} et autres) peuvent, sous l'action d'un oxydant, passer à un degré d'oxydation plus élevé:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \text{ (dilué)} = 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$$

Dualité oxydation-réduction

Les corps ci-après sont des composés types pouvant manifester soit des propriétés oxydantes, soit des propriétés réductrices.

1° L'iode à l'état libre, bien qu'il soit avant tout un oxydant, peut aussi se comporter en réducteur en présence d'un oxydant fort:

$$I_2+5Cl_2+6H_2O=2HIO_3+10HCl$$

De plus, tous les halogènes, à l'exception du fluor, présentent, en milieu basique, des réactions de disproportionation:

$$Cl_2+2KOH=KOCl+KCl+H_2O \quad \text{(à froid)}$$
$$3Cl_2+6KOH=KClO_3+5KCl+3H_2O \quad \text{(à chaud)}$$

2° Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comporte l'oxygène au degré —1, apte à passer au degré —2 en présence d'un réducteur ou devenir de l'oxygène libre par accroissement de son degré d'oxydation en présence d'un oxydant:

$$5H_2O_2+I_2=2HIO_3+4H_2O \quad (H_2O_2 \text{ oxydant})$$
$$3H_2O_2+2KMnO_4=2MnO_2+2KOH+3O_2+2H_2O \quad (H_2O_2 \text{ réducteur})$$

3° L'acide nitreux et les nitrites, dont le caractère réducteur est dû à l'ion NO_2^-, sont oxydés en acide nitrique ou ses sels:

$$5HNO_2+2KMnO_4+3H_2SO_4=5HNO_3+2MnSO_4+K_2SO_4+3H_2O$$

En agissant comme un oxydant, l'ion NO_2^- se réduit ordinairement en NO ou, dans les réactions faisant intervenir des oxydants forts, jusqu'à des degrés d'oxydation encore plus bas de l'azote:

$$2NaNO_2+2NaI+2H_2SO_4=2NO+I_2+2Na_2SO_4+2H_2O$$

Problèmes

623. En partant de la structure électronique des atomes, indiquer s'il est possible de voir se comporter en oxydants: les atomes de sodium, les cations sodium, l'oxygène au degré —2, l'iode au degré 0, les ions fluorure, les cations hydrogène, les ions nitrite, les ions hydrure.

624. Lesquels de ces ions peuvent servir de réducteurs, lesquels ne le peuvent pas (expliquer pourquoi): Cu^{2+}, Sn^{2+}, Cl^-, VO_3^-, S^{2-}, Fe^{2+}, WO_4^{2-}, IO_4^-, Al^{3+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}?

625. Choisir, parmi les corps énumérés, ceux qui ont normalement un caractère oxydant et ceux dont le caractère ordinaire est réducteur, en précisant les éléments qui sont responsables de ces propriétés. Indiquer les corps présentant une dualité oxydation-réduction: H_2S, SO_2, CO, Zn, F_2, $NaNO_2$, $KMnO_4$, HOCl, H_3SbO_3.

626. Indiquer les réactions où le peroxyde d'hydrogène sert

d'oxydant et celles où il sert de réducteur:

a) $I_2+H_2O_2 \rightarrow HIO_3+H_2O$

b) $PbO_2+H_2O_2 \rightarrow Pb(OH)_2+O_2$

c) $KClO_3+H_2O_2 \rightarrow KCl+O_2+H_2O$

d) $KMnO_4+H_2O_2 \rightarrow MnO_2+KOH+O_2+H_2O$

627. Indiquer dans laquelle des réactions suivantes l'hydrazine N_2H_4 sert d'oxydant et dans laquelle de réducteur:

$$N_2H_4+4AgNO_3+4KOH = N_2+4Ag+4KNO_3+4H_2O$$

$$N_2H_4+Zn+2KOH+2H_2O = 2NH_3+K_2[Zn(OH)_4]$$

Comment varie, dans chacun des cas, le degré d'oxydation de l'azote?

3. Etablissement des équations des réactions d'oxydoréduction

En établissant les équations des réactions d'oxydoréduction, on s'en tiendra à l'ordre suivant.

1° On établit le schéma de la réaction en indiquant les corps initiaux et résultants, on marque les éléments dont le degré d'oxydation varie au cours de la réaction. On trouve l'oxydant et le réducteur.

2° On établit les schémas des demi-réactions (de celle d'oxydation et de celle de réduction) en indiquant les ions ou les molécules initiaux et résultants qui existent réellement dans les conditions de la réaction.

3° On rend égaux les nombres d'atomes de chaque élément dans les deux membres des demi-réactions. S'il s'agit d'une réaction en solution dans l'eau, il faudra tenir compte de l'intervention éventuelle de molécules H_2O, d'ions H^+ ou OH^-.

4° On égalise le nombre total des charges dans les deux membres de chaque demi-réaction. Pour le faire, on ajoute au premier et au second membre le nombre indispensable d'électrons.

5° On ajuste les facteurs (coefficients principaux) dans les demi-réactions de façon à avoir un nombre d'électrons cédés lors de l'oxydation égal au nombre d'électrons fixés au cours de la réduction.

6° On additionne les équations des demi-réactions en tenant compte des coefficients principaux trouvés.

7° On met les coefficients dans l'équation de la réaction.

Il faut savoir que la fixation de l'oxygène excédentaire et l'addition de l'oxygène au réducteur ne se produisent pas de la même façon en solution dans l'eau, lorsque le milieu est acide, neutre ou basique. En solution acide, l'excès d'oxygène est fixé par les ions hydrogène avec formation de molécules d'eau, alors qu'en milieu neutre ou basique, ce sont les molécules d'eau qui le fixent en for-

10—0189

mant des ions hydroxyle:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{(milieu acide)}$$

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- \quad \text{(milieu neutre ou basique)}$$

L'addition de l'oxygène sur le réducteur est assurée, en milieu acide ou neutre, par les molécules d'eau avec formation d'ions hydrogène, alors qu'en milieu basique, ce sont les ions hydroxyle qui interviennent en donnant des molécules d'eau par exemple:

$$I_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \quad \text{(milieu acide ou neutre)}$$

$$CrO_2^- + 4OH^- = CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \quad \text{(milieu basique)}$$

Exemple 1. Ecrire l'équation complète de l'oxydation du sulfure d'hydrogène par l'eau de chlore. La réaction suit le schéma

$$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

Réponse. Au cours de la réaction, le chlore passe du degré d'oxydation 0 au degré —1 en se réduisant et le soufre du degré —2 au degré +6 en s'oxydant.

La réduction du chlore s'écrit:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

En établissant l'équation de l'oxydation du soufre, on partira du schéma $H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$. Au cours de ce processus, un atome de soufre se lie à quatre atomes d'oxygène fournis par quatre molécules d'eau. Alors, on voit se former huit ions H^+. Encore deux ions H^+ sont libérés par la molécule H_2S. On a donc, au total, dix ions hydrogène:

$$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+$$

La partie de gauche du schéma ne renferme que des particules non chargées, alors que la charge totale des ions figurant dans la partie de droite vaut +8. L'oxydation libère donc huit électrons:

$$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$$

Le rapport du nombre d'électrons fixés lors de la réduction du chlore à celui d'électrons cédés lors de l'oxydation du soufre étant égal à 1 : 4, il faudra, en additionnant les équations relatives à la réduction et à l'oxydation, multiplier la première par 4 et la seconde par 1:

$$\begin{array}{l|l} Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- & 4 \\ H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- & 1 \\ \hline 4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8Cl^- + SO_4^{2-} + 10H^+ & \end{array}$$

L'équation moléculaire correspondante est:

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

Il y a des cas où le réducteur comporte deux éléments oxydants. En voici un exemple.

Exemple 2. L'oxydation du sulfure de plomb (III) par l'acide nitrique concentré se produit suivant le schéma

$$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

Ecrire l'équation complète de la réaction.

Réponse. Dans cette réaction, l'arsenic et le soufre sont oxydés: le degré d'oxydation de l'arsenic passe de +3 à +5 et celui du soufre de −2 à +6. Une molécule As_2S_3 fournit deux ions AsO_4^{3-} et trois ions SO_4^{2-}:

$$As_2S_3 \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-}$$

L'oxygène nécessaire pour assurer ce processus provient, en milieu acide, des molécules d'eau. Pour former deux ions AsO_4^{3-}, il faut huit molécules d'eau. Pour former trois ions SO_4^{2-}, il en faut encore douze. Vingt molécules d'eau interviendront donc dans l'oxydation en libérant quarante ions hydrogène:

$$As_2S_3 + 20H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+$$

On ne trouve aucune particule chargée dans la partie de gauche du schéma et la charge totale des particules de la partie de droite est égale à +28. L'oxydation d'une molécule As_2S_3 s'accompagne donc de libération de 28 électrons. L'équation de l'oxydation prend finalement la forme suivante:

$$As_2S_3 + 20H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+ + 28e^-$$

La réduction de l'azote suit le schéma $NO_3^- \rightarrow NO$. Ce processus libère deux atomes d'oxygène qui sont liés, en milieu acide, par quatre ions hydrogène pour former deux molécules d'eau:

$$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$$

Dans la partie de gauche, la charge totale des ions est égale à +3, la partie de droite ne comportant aucune particule chargée. Par conséquent, la réduction fait intervenir trois électrons:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$$

Le rapport des nombres d'électrons participant aux processus d'oxydation et de réduction vaut 28 : 3. Voilà pourquoi, en additionnant les deux équations des demi-réactions, on multipliera la première par 3 et la seconde par 28:

$$\begin{array}{l|l} As_2S_3 + 20H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+ + 28e^- & 3 \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O & 28 \\ \hline \end{array}$$

$$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 112H^+ + 60H_2O =$$
$$= 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 28NO + 120H^+ + 56H_2O$$

Après réduction des termes semblables dans les deux membres de l'équation, il vient:

$$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 4H_2O = 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 28NO + 8H^+$$

soit, sous la forme moléculaire,

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

Lorsqu'une réaction d'oxydoréduction a lieu dans un milieu autre que l'eau, il vaut mieux ne pas établir les équations des demi-réactions, mais se limiter à calculer le nombre d'électrons intervenant dans l'oxydation et la réduction.

Exemple 3. Ecrire l'équation de la réduction de l'oxyde de fer (III) par le carbone. Le schéma de la réaction est:

$$Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe + CO$$

Réponse. Le fer se réduit, son degré d'oxydation passant de +3 à 0. Le carbone s'oxyde de 0 à +2. Etablissons les schémas de ces processus en indiquant le degré d'oxydation des éléments à l'aide de chiffres romains (pour marquer la différence d'avec les charges d'ions):

$$Fe^{+III} + 3e^- = Fe^0 \quad | \ 2$$
$$C^0 = C^{+II} + 2e^- \quad | \ 3$$

Les nombres d'électrons intervenant dans la réduction et d'électrons intervenant dans l'oxydation sont entre eux dans le rapport de 3 à 2. Cela veut dire qu'au cours de la réaction deux atomes de fer sont réduits par trois atomes de carbone. On obtient finalement:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

Problèmes

628. Ecrire les équations de l'oxydation et de la réduction pour les réactions ci-après et indiquer, pour chaque réaction, si l'hydrogène y sert d'oxydant ou de réducteur:

a) $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$
b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
c) $2Na + 2H_2O = NaOH + H_2$
d) $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$

629. Etablir les équations de l'oxydation ou de la réduction en tenant compte de l'acidité du milieu:

a) milieu acide	b) milieu neutre	c) milieu alcalin
$NO_3 \rightarrow NO_2$	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	$CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$	$Al \rightarrow AlO_2^-$
$Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$	$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	$NO_3^- \rightarrow NH_3$

630. Compléter les équations des réactions

a) $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH = MnO_2 +$
b) $MnO_2 + O_2 + KOH = K_2MnO_4 +$
c) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 =$
d) $NaAsO_2 + I_2 + NaOH = Na_3AsO_4 +$

631. Compléter les équations des réactions où l'oxydant est l'acide nitrique concentré:

a) $C + HNO^3 \rightarrow CO^2 +$
b) $Sb + HNO_3 \rightarrow HSbO_3 +$
c) $Bi + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 +$
d) $PbS + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + NO_2 +$

632. Compléter les équations des réactions où l'oxydant est l'acide sulfurique concentré:

a) $HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 +$
b) $S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 +$
c) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 +$

633. Compléter les équations

a) $KI + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow I_2 +$
b) $KI + CuCl_2 \rightarrow CuCl +$
c) $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 +$

634. Compléter les équations des réactions où une quantité supplémentaire d'oxydant (ou de réducteur) est consommée pour fixer les produits de la réaction:

a) $HBr + KMnO_4 \rightarrow MnBr_2 +$
b) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2$
c) NH_3 (excès) $+ Br_2 \rightarrow N_2 +$
d) $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow NO +$

635. Compléter les équations. Les récrire sous la forme iono-moléculaire:

a) $K_2S + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow S +$
b) $NO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow KNO_3 +$
c) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 +$
d) $Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow Ni(OH)_3 +$
e) $Zn + H_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow AsH_3 +$

636. Compléter les équations en précisant, pour chaque cas, le rôle qu'y joue le peroxyde d'hydrogène:

a) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$
b) $HOCl + H_2O_2 \rightarrow HCl +$
c) $KI + H_2O_2 \rightarrow$
d) $KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 +$
e) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 +$
f) $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 +$

637. Compléter les équations. Faire attention à la dualité oxydation-réduction des éléments présentant un degré d'oxydation intermédiaire:

a) $KI + KNO_2 + CH_3COOH \rightarrow NO +$
$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow KNO_3 +$
b) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 +$
$H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S +$
c) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 +$
$Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 +$

638. Compléter les équations de l'autooxydation-autoréduction (de la disproportionation):

a) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 +$
b) $K_2SO_3 \rightarrow K_2S +$
c) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 +$
d) $P_2O_3 + H_2O \rightarrow PH_3 +$
e) $P + KOH + H_2O \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$
f) $Te + KOH \rightarrow K_2TeO_3 +$

639. Compléter les équations de l'oxydoréduction intramoléculaire. Quels atomes ou ions jouent-ils dans chaque cas le rôle d'oxydant et de réducteur?

a) $CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$
b) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 +$
c) $KClO_3 \rightarrow KCl +$
d) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 +$
e) $KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 +$

640. Compléter les équations en tenant compte du fait que le réducteur contient deux éléments oxydants:

a) $Cu_2S + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow H_2SO_4 +$
b) $FeS_2 + O_2 \rightarrow$
c) $FeO \cdot Cr_2O_3 + K_2CO_3 + O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + Fs_2O_3 +$
d) $FeSO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 +$

641. Compléter les équations. Les récrire sous la forme moléculaire:

a) $C_2O_4^{2-} + I_2 \rightarrow CO_2 +$
b) $BiO_3^- + Cr^{3+} + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} +$
c) $SeO_3^{2-} + I^- + H_2O \rightarrow Se +$
d) $IO_3^- + SO_2 + H_2O \rightarrow$

642. Compléter les équations. Les récrire sous la forme moléculaire:

a) $MnO_4^- + I^- + H_2O \rightarrow$
b) $HPO_3^{2-} + Hg^{2+} + H_2O \rightarrow Hg +$
c) $P + IO_3^- + OH^- \rightarrow$
d) $PCl_3 + ClO_3^- + H_2O \rightarrow$
e) $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} +$
f) $Bi^{3+} + Br_2OH^- \rightarrow BiO_3^- +$
g) $Sb^{3+} + Zn + H^+ \rightarrow SbH_3 +$

643. Compléter les équations. Les récrire sous la forme iono-moléculaire :

a) $FeSO_4+O_2+H_2O \rightarrow$

b) $P+KMnO_4+H_2O \rightarrow KH_2PO_4+K_2HPO_4+$

c) $Mn(NO_3)_2+NaBiO_3+HNO_3 \rightarrow HMnO_4+$

d) $FeS_2+HNO_3(conc.) \rightarrow H_2SO_4$

e) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2+$

644. Compléter les équations. Les récrire sous la forme iono-moléculaire :

a) $BiCl_3+SnCl_2+KOH \rightarrow Bi+$

b) $NaClO_3+H_2S \rightarrow H_2SO_4+$

c) $KCrO_2+Br_2+KOH \rightarrow$

d) $MnSO_4+(NH_4)_2S_2O_8+H_2SO_4 \rightarrow HMnO_4+$

4. Equivalents des oxydants et des réducteurs

Comme nous l'avons dit plus haut (v. *Chapitre I*), l'équivalent d'un corps est sa quantité qui réagit sur une mole d'atomes d'hydrogène. Si l'hydrogène agit en réducteur (ou en oxydant), une mole de ses atomes libère (ou fixe) une mole d'électrons :

$$^1/_2H_2 = H^+ + e^- \qquad ^1/_2H_2 + e^- = H^-$$

Ainsi donc, l'*équivalent d'un oxydant* (*d'un réducteur*) *est sa quantité qui, en se réduisant* (*en s'oxydant*), *fixe* (*cède*) *une mole d'électrons.*

Par conséquent, la *masse équivalente d'un oxydant* (*d'un réducteur*) *E est égale à sa masse molaire M divisée par le nombre n des électrons qui sont fixés* (*ou libérés*) *par une molécule d'oxydant* (*de réducteur*) *dans une réaction donnée* :

$$E = M/n \text{ [g/mol]}$$

Etant donné qu'un même corps peut céder ou fixer un nombre variable d'électrons suivant la réaction concernée, sa masse équivalente peut également avoir des valeurs différentes. Ainsi, le permanganate de potassium $KMnO_4$ (M = 158,0 g/mol) se réduit de trois façons différentes en fonction de l'acidité du milieu. En milieu acide, la réduction se produit comme suit :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Ici $n = 5$, l'équivalent de $KMnO_4$ vaut $^1/_5$ de mole et sa masse équivalente $E = 158{,}0/5 = 31{,}6$ g/mol.

En milieu neutre ou faiblement basique, l'équation de la réduction prend la forme :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$$

D'où il découle que $n = 3$, l'équivalent de $KMnO_4$ vaut $^1/_3$ de mole et $E = 158,0/3 = 52,7$ g/mol.

Enfin, lors de la réduction de $KMnO_4$ en milieu fortement basique,

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

Ici $n = 1$, l'équivalent de $KMnO_4$ vaut 1 mole, $E = 158,0/1 = 158,0$ g/mol.

Exemple 1. Calculer l'équivalent et la masse équivalente du sulfure d'hydrogène pour le cas où il est oxydé en acide sulfurique.

Réponse. L'oxydation du sulfure d'hydrogène est décrite par l'équation

$$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$$

Comme une molécule H_2S, en s'oxydant, cède 8 électrons, l'équivalent du sulfure d'hydrogène vaut $^1/_8$ de mole et $E = 34,08/8 = 4,26$ g/mol.

Exemple 2. Quelle masse d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$ peut-on oxyder avec 50 ml de solution 0,2 N de permanganate de potassium en milieu acide?

Réponse. Un litre de solution de permanganate de potassium contient 0,2 équivalent de $KMnO_4$ et 50 ml de solution $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ équivalent. Conformément à la loi des nombres proportionnels, la réduction de cette quantité de $KMnO_4$ correspond à l'oxydation de la même quantité du réducteur.

Trouvons la masse équivalente de $(NH_4)_2C_2O_4$. L'équation de l'oxydation

$$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$$

montre que $E = M/n = 124,1/2 = 62,05$ g/mol. La quantité disponible de $KMnO_4$ suffit donc pour oxyder $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ g d'oxalate d'ammonium.

Problèmes

645. Calculer la masse équivalente de H_2SO_4 dans les réactions suivantes:

a) $Zn + H_2SO_4(\text{dilué}) = ZnSO_4 + H_2$

b) $2HBr + H_2SO_4(\text{concentré}) = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$

c) $8HI + H_2SO_4(\text{concentré}) = 2I_2 + H_2S + 4H_2O$

646. Calculer les masses équivalentes des réducteurs suivants: chlorure d'étain (II); phosphore oxydé en H_3PO_4; peroxyde d'hydrogène oxydé en oxygène moléculaire.

647. Combien valent l'équivalent et la masse équivalente du perchlorate de potassium $KClO_4$, s'il est réduit: a) en dioxyde de chlore; b) en chlore libre; c) en ion chlorure?

648. Combien d'équivalents de KI faut-il pour réduire en milieu acide une mole de a) $K_2Cr_2O_7$; b) $KMnO_4$?

649. Quelle masse de sulfure d'hydrogène peut-on oxyder en soufre libre avec un gramme d'iode?

650. Quelle masse de sulfate de fer (II) peut-on oxyder en milieu acide à l'aide de 20 ml de solution 0,1 N de permanganate de potassium?

651. Calculer la masse d'iode et le volume (mesuré dans les conditions normales) de monooxyde d'azote libérés par addition de 30 ml de solution 0,2 *N* de KNO_2 à une solution acidulée de KI prise en excès.

652. A quoi est égale la normalité de la solution à 10 % (en masse) de KIO_3 (ρ = 1,052 g/ml), si le soluté est réduit en iode libre?

653. Une plaque de fer est immergée dans une solution de $CuSO_4$. Une fois la réaction terminée, la masse de la plaque se trouve accrue de 2 g. Trouver la masse du cuivre libéré de la solution.

5. Sources chimiques d'énergie électrique. Potentiels d'électrode

Si une réaction d'oxydoréduction est conduite de la sorte que les processus d'oxydation et de réduction soient séparés dans l'espace et que l'on laisse les électrons passer du réducteur à l'oxydant par un conducteur (circuit extérieur), on verra surgir, dans ce circuit extérieur, un déplacement orienté d'électrons: du courant électrique. Dans ce cas, l'énergie d'une réaction chimique d'oxydoréduction se transforme en énergie électrique. Les dispositifs où cette transformation a lieu sont dits *sources chimiques d'énergie électrique* ou *éléments galvaniques*.

Tout élément galvanique est constitué de deux électrodes: métaux plongés dans des solutions d'électrolytes. Ces solutions communiquent l'une avec l'autre, ordinairement à travers une barrière poreuse. L'électrode sur laquelle, au cours de la réaction, se produit le processus d'oxydation, est dite *anode*. On appelle *cathode* l'électrode qui est le siège du processus de réduction.

Quand on veut schématiser un élément galvanique, on désigne par un trait vertical la limite séparant le métal et la solution, le double trait vertical correspondant à la limite séparant les solutions électrolytiques. Alors, l'élément galvanique dont le fonctionnement a pour base la réaction

$$Zn + 2AgNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2Ag$$

sera représenté comme suit:

$$Zn \mid Zn(NO_3)_2 \parallel AgNO_3 \mid Ag$$

On peut donner à ce schéma une forme ionique:

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag$$

Dans le cas considéré, les électrodes métalliques interviennent directement dans la réaction. A l'anode, le zinc s'oxyde:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

et passe en solution sous forme d'ions. A la cathode, l'argent se réduit:

$$Ag^+ + e^- = Ag$$

en se déposant sur l'électrode sous forme métallique. En additionnant les équations des processus aux électrodes (compte tenu des électrons gagnés et cédés), on obtient l'équation totale de la réaction

$$Zn + 2Ag^{+} = Zn^{2+} + 2Ag$$

Dans d'autres cas, le métal de l'électrode demeure intact au cours du processus d'électrode, n'assurant que la transmission d'électrons de la forme réduite vers la forme oxydée. Ainsi, dans l'élément galvanique

$$Pt \mid Fe^{2+},\ Fe^{3+} \parallel MnO_4^-,\ Mn^{2+},\ H^+ \mid Pt$$

les électrodes inertes sont représentées par le platine. Le fer (II) s'oxyde sur l'anode de platine:

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

et le manganèse (VII) se réduit sur la cathode de platine:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

En additionnant ces deux équations (après avoir multiplié la première par cinq), on obtient l'équation totale de la réaction qui se déroule:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

La tension maximale d'un élément galvanique répondant au déroulement réversible de la réaction qui s'y produit est dite *force électromotrice* (*f.é.m.*) de l'élément. Quand la réaction a lieu dans les conditions standards (toutes les espèces intervenant dans la réaction présentent leurs états standards), la f.é.m. observée est dite alors *force électromotrice standard* E^0 de l'élément concerné.

La f.é.m. d'un élément galvanique est représentable en tant que la différence entre deux *potentiels d'électrode* φ, dont chacun répond à la demi-réaction se déroulant sur une des électrodes. Ainsi, pour l'élément argent-zinc considéré plus haut, la f.é.m. s'exprime par la différence

$$E = \varphi_{Ag} - \varphi_{Zn}$$

où φ_{Ag} et φ_{Zn} sont les potentiels répondant aux processus d'électrode qui se déroulent respectivement sur l'électrode d'argent et sur celle de zinc.

En calculant la force électromotrice, le plus petit potentiel d'électrode (au sens algébrique) est soustrait du plus grand.

La dépendance qui lie le potentiel d'électrode aux concentrations des corps intervenant dans les processus d'électrode et à la température est exprimée par l'*équation de Nernst*

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

Ici φ^0 est le potentiel normal (standard) d'électrode, R la constante universelle des gaz, T la température absolue, F la constante de Faraday (96 500 C/mol), z le nombre d'électrons participant au processus d'électrode, [Ox] et [Red] les produits des concentrations (des activités) des corps qui interviennent dans la réaction partielle correspondante sous une forme oxydée (Ox) ou réduite (Red).

Ainsi, pour le processus aux électrodes $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ on a: $z = 1$, $[Ox] = [Fe^{3+}]$, $[Red] = [Fe^{2+}]$.

Dans la réaction partielle

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$z = 5,\ [Ox] = [MnO_4^-]\,[H^+]^8,\ [Red] = [Mn^{2+}]$$ [1]

Lorsque le processus se déroule dans les conditions standards, la concentration (l'activité) de chaque espèce intervenant dans la réaction est égale à 1, ce qui fait que le terme logarithmique de l'équation de Nernst s'annule, d'où $\varphi = \varphi^0$.

Par conséquent, *le potentiel normal (standard) d'électrode est le potentiel de l'électrode concernée dans les conditions où les concentrations (activités) de tous les corps intervenant dans le processus aux électrodes sont égales à l'unité.*

Dans le cas des exemples de processus aux électrodes considérés ci-dessus, l'équation de Nernst où l'on a substitué les valeurs de R, F et T prend, pour 25 °C (298 K), la forme que voici:

Electrode	Processus d'électrode *	Equation de Nernst
Zn/Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2}\log\ [Zn^{2+}]$
Ag/Ag^+	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	$\varphi = \varphi^0 + 0,059\log\ [Ag^+]$
$Pt/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$\varphi = \varphi^0 + 0,059\log\ \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
Pt/MnO_4^-,	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5}\times$
Mn^{2+}, H^+	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	$\times\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{Mn^{2+}}$

* Les équations des processus aux électrodes sont usuellement écrites dans le sens de la réduction, à l'exception des cas où l'on se penche spécialement sur le processus d'oxydation.

Dans le dernier exemple, ainsi que dans les autres cas où l'eau intervient dans le processus d'électrode, le potentiel d'électrode dépend de la concentration des ions H^+ (ou OH^-), c'est-à-dire du pH de la solution.

On a choisi en qualité d'électrode de référence, dont le potentiel normal est posé nul, l'*électrode standard à hydrogène*, siège du processus $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

[1] Dans le cas d'une solution diluée, on peut considérer la concentration de l'eau $[H_2O]$ comme constante en l'incluant dans φ^0.

l'activité (la concentration) des ions hydrogène étant égale à l'unité et la pression partielle de l'hydrogène gazeux égalant la pression atmosphérique normale (par convention, on pose que cette dernière vaut l'unité).

Si, tout en maintenant constante la pression partielle de H_2, on fait varier la concentration (activité) des ions H^+ en solution, le potentiel de l'électrode à hydrogène changera de façon à ne plus être nul. A 25 °C, sa valeur est donnée, en conformité avec l'équation de Nernst, par l'expression

$$\varphi = -0{,}059 pa_{H^+}$$

ou, si l'on néglige le coefficient d'activité,

$$\varphi = -0{,}059 \text{ pH}$$

Ainsi, pour une solution neutre (pH = 7), on a $\varphi = -0{,}059 \cdot 7 \approx \approx -0{,}41$ V.

Le *Tableau 9* de l'*Annexe* rassemble, pour une série de systèmes électrochimiques [1], les valeurs des potentiels normaux d'électrode φ^0 par rapport à l'électrode de référence à hydrogène. Moins la valeur de φ^0 est élevée (au sens algébrique), plus le caractère réducteur du système électrochimique correspondant est marqué. Par contre, le système est d'autant plus oxydant que la valeur de φ^0 est plus élevée.

Soit un élément galvanique constitué de deux électrodes (1 et 2) caractérisées par leurs potentiels φ_1 et φ_2, le premier étant supérieur au deuxième. Cela veut dire que l'électrode 1 est le pôle positif et l'électrode 2 le pôle négatif de l'élément dont la f.é.m. est égale à la différence $\varphi_1 - \varphi_2$. A l'électrode 1 on observera la réduction (c'est la cathode), à l'électrode 2 l'oxydation (c'est l'anode).

Exemple 1. On a un élément galvanique constitué par du zinc métallique immergé dans une solution 0,1 *M* de nitrate de zinc et du plomb métallique plongé dans une solution 0,02 *M* de nitrate de plomb. Calculer la f.é.m. de l'élément, écrire les équations des processus aux électrodes, établir le schéma de l'élément.

Réponse. Pour déterminer la f.é.m. de l'élément, il est nécessaire de calculer les potentiels d'électrode. Pour le faire, on trouve, dans le *Tableau 9* de l'*Annexe*, les valeurs des potentiels normaux des systèmes Zn^{2+}/Zn (—0,76 V) et Pb^{2+}/Pb (—0,13 V), avant de calculer les valeurs de φ à l'aide de l'équation de Nernst:

$$\varphi_{Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}1 = -0{,}76 + 0{,}030(-1) = -0{,}79 \text{ V}$$

$$\varphi_{Pb} = -0{,}13 + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}02 = -0{,}13 + 0{,}030(-1{,}7) = -0{,}18 \text{ V}$$

Maintenant, on trouve la f.é.m. de l'élément:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0{,}18 - (-0{,}79) = 0{,}61 \text{ V}$$

[1] On entend par *système électrochimique* l'ensemble des espèces intervenant dans le processus d'électrode correspondant.

Etant donné que $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, la réduction a lieu sur l'électrode de plomb qui sert de cathode:

$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$$

L'oxydation a pour siège l'électrode de zinc:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

cette électrode servant d'anode.

Le schéma de l'élément galvanique considéré se présente comme suit:

$$\ominus\ Zn \mid Zn(NO_3)_2\ (0,1\ M) \parallel Pb\ (NO_3)_2\ (0,02\ M) \mid Pb \oplus$$

Exemple 2. Calculer le potentiel de l'électrode d'argent dans une solution saturée de AgBr ($PS = 6\cdot10^{-13}$) qui renferme, en plus, 0,1 mole de bromure de potassium par litre.

Réponse. On écrit l'équation de Nernst pour le système Ag^+/Ag:

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \log [Ag^+]$$

Dans ce système, φ^0 vaut 0,80 V (*Tableau 9* de l'*Annexe*). Comme on peut considérer que le bromure de potassium est complètement dissocié, $[Br^-] = 0,1$ mol/l. On en déduit la concentration des ions argent:

$$[Ag^+] = \frac{PS_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{6\cdot10^{-13}}{0,1} = 6\cdot10^{-12}\ \text{mol/l}$$

Maintenant, on substitue les valeurs de φ^0 et de $[Ag^+]$ dans l'équation du potentiel d'électrode:

$$\varphi = 0,80 + 0,059 \log (6\cdot10^{-12}) = 0,80 + 0,059\ (-12 + 0,78) =$$
$$= 0,80 + 0,059\ (-11,22) = 0,80 - 0,66 = 0,14\ V$$

Exemple 3. Calculer l'activité des ions H^+ dans une solution où le potentiel de l'électrode à hydrogène vaut —82 mV.

Réponse. On tire de l'équation $\varphi = -0,059\ pa_{H^+}$:

$$pa_{H^+} = -\frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39$$

Par conséquent,

$$-\log a_{H^+} = 1,39,\quad \log a_{H^+} = -1,39 = \bar{2},61,\quad a_{H^+} = 0,041\ \text{mol/l}$$

Un élément galvanique peut être constitué non seulement par deux électrodes différentes, mais aussi par deux électrodes identiques plongées dans les solutions d'un même électrolyte qui ne se distinguent l'une de l'autre que par leur concentration (*piles de concentration*). Ainsi que dans les cas ci-dessus, la f.é.m. d'un tel élément est égale à la différence des potentiels des électrodes qui le composent.

Exemple 4. Déterminer la f.é.m. de l'élément galvanique $Ag \mid AgNO_3 \times (0,001\ M) \parallel AgNO_3\ (0,1\ M) \mid Ag$.

Dans quel sens se déplacent les électrons dans le circuit extérieur de cet élément?

Réponse. Le potentiel normal du système Ag^+/Ag vaut 0,80 V. En désignant par φ_1 le potentiel de l'électrode de gauche et par φ_2 celui de l'électrode de

droite, on trouve:

$$\varphi_1 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 0{,}001 = 0{,}80 + 0{,}059\,(-3) = 0{,}62 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 0{,}1 = 0{,}80 - 0{,}59 = 0{,}74 \text{ V}$$

On calcule la f.é.m. de l'élément:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0{,}74 - 0{,}62 = 0{,}12 \text{ V}$$

Comme $\varphi_1 < \varphi_2$, l'électrode de gauche est le pôle négatif de l'élément et les électrons se déplaceront, dans le circuit extérieur, de l'électrode de gauche vers celle de droite.

Problèmes [1]

654. Etablir les schémas de deux éléments galvaniques où el cuivre servirait de cathode dans l'un et d'anode dans l'autre. Ecrire les équations des réactions qui accompagnent le fonctionnement de ces éléments et calculer les valeurs des f.é.m. standards.

655. Dans quel sens se déplaceront les électrons dans le circuit extérieur des éléments galvaniques suivants: a) Mg | Mg^{2+}|| Pb^{2+}| Pb; b) Pb | Pb^{2+} || Cu^{2+} | Cu; c) Cu | Cu^{2+} || Ag^{+} | Ag, étant donné que toutes les solutions électrolytiques sont monomolaires? Lequel des métaux se dissout dans chacun de ces cas?

656. On a un élément galvanique constitué d'une électrode d'argent immergée dans une solution 1 *M* de $AgNO_3$ et d'une électrode standard à hydrogène. Ecrire les équations des processus aux électrodes et de la réaction totale qui se produit lors du fonctionnement de l'élément. Combien sa f.é.m. vaut-elle?

657. La f.é.m. d'un élément galvanique composé d'une électrode standard à hydrogène et d'une électrode de plomb dans une solution 1 *M* d'un sel de plomb vaut 126 mV. Quand on ferme le circuit extérieur, les électrons s'y déplacent de l'électrode de plomb vers l'électrode à hydrogène. Quel est le potentiel de l'électrode de plomb? Etablir le schéma de l'élément. Quels processus se déroulent-ils à ses électrodes?

658. Calculer les potentiels d'électrode du magnésium dans une solution de son sel pour les concentrations en ion Mg^{2+} valant 0,1, 0,01 et 0,001 mol/l.

659. Calculer le potentiel de l'électrode à hydrogène plongée: dans l'eau pure; dans une solution à pH = 3,5; dans une solution à pH = 10,7.

660. Le potentiel de l'électrode à hydrogène vaut —118 mV dans une certaine solution aqueuse. Calculer l'activité des ions H^+ dans cette solution.

661. Calculer le potentiel de l'électrode de plomb dans une solution saturée de $PbBr_2$, étant donné que $[Br^-] = 1$ mol/l et que $PS_{PbBr_2} = 9{,}1 \cdot 10^{-6}$.

---

[1] Utiliser, si nécessaire, le *Tableau 9* de l'*Annexe*.

662. La f.é.m. d'un élément constitué par des électrodes de cuivre et de plomb immergées dans des solutions 1 *M* de sels de ces métaux est égale à 0,47 V. Est-ce que la f.é.m. changera, si l'on prend les solutions 0,001 M? Donner une réponse argumentée.

663. Est-il possible de monter un élément galvanique où les électrons se déplaceraient, dans le circuit extérieur, de l'électrode ayant un potentiel normal plus positif vers l'électrode à potentiel normal plus négatif? Fournir une explication.

664. On a un élément galvanique constitué d'une électrode standard de zinc et d'une électrode de chrome plongée dans une solution contenant des ions Cr^{3+}. Quelle doit être la concentration en ions Cr^{3+} pour que la f.é.m. de l'élément soit nulle?

665. Quels processus observe-t-on sur les électrodes de l'élément galvanique $Zn \mid Zn^{2+} (C_1) \parallel Zn^{2+} (C_2) \mid Zn$ $(C_1 < C_2)$? Dans quel sens se déplacent les électrons dans le circuit extérieur?

666. Soit un élément galvanique constitué d'une électrode standard à hydrogène et d'une électrode à hydrogène baignant dans une solution à pH = 12. Sur laquelle des électrodes l'hydrogène s'oxydera-t-il lors du fonctionnement de l'élément et sur laquelle se réduira-t-il? Calculer la f.é.m. de l'élément.

667. La f.é.m. d'un élément galvanique constitué de deux électrodes à hydrogène vaut 272 mV. Quel est le pH de la solution dans laquelle l'anode est plongée, si la cathode est immergée dans une solution à pH = 3?

668. On a un système redox $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$. Quel doit être le rapport des concentrations des formes oxydée et réduite pour que le potentiel de ce système soit égal à 0,28 V?

669. Dans quels cas le potentiel d'électrode dépend-il du pH de la solution? Comment varieront les potentiels d'électrode des systèmes électrochimiques suivants, si leur pH augmente:

a) $CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons CrO_2^- + 4OH^-$

b) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

c) $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$?

Donner une réponse argumentée.

Questions pour l'autocontrôle

670. A quoi est égal le potentiel de l'électrode à hydrogène à pH = 10: a) —0,59 V; b) —0,30 V; c) 0,30 V; d) 0,59 V?

671. De combien variera le potentiel de l'électrode de zinc, si on dilue de 10 fois la solution de sel de zinc dans laquelle cette électrode baigne: a) il augmentera de 59 mV; b) il diminuera de 59 mV; c) il augmentera de 30 mV; d) il diminuera de 30 mV?

672. Une électrode à hydrogène est plongée dans une solution

à pH = 0. De combien variera le potentiel d'électrode, si l'on neutralise la solution en rendant son pH égal à 7 : a) il augmentera de 59 mV ; b) il augmentera de 0,41 V ; c) il diminuera de 0,41 V ; d) il diminuera de 59 mV ?

673. Comment variera la f.é.m. de l'élément galvanique $Pb \mid Pb^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag$, si l'on additionne de sulfure d'hydrogène la solution qui contient les ions plomb : a) elle augmentera ; b) elle diminuera ; c) elle ne changera pas ?

674. Lequel des procédés ci-après permettra d'accroître la f.é.m. de l'élément $Pt, H_2 \mid HCl(C_1) \parallel HCl(C_2) \mid H_2, Pt$: a) abaissement de la concentration de HCl à la cathode ; b) abaissement de la concentration de HCl à l'anode ; c) accroissement de la concentration de HCl à la cathode ; d) accroissement de la concentration de HCl à l'anode ?

675. On a un élément galvanique constitué de deux électrodes à hydrogène dont une est normale. Dans laquelle des solutions énumérées faut-il plonger l'autre électrode pour obtenir la plus grande f.é.m. : a) 0,1 *M* de HCl ; b) 0,1 *M* de CH_3COOH ; c) 0,1 *M* de H_3PO_4 ?

6. Sens d'évolution des réactions d'oxydoréduction

Au cours du fonctionnement d'un élément galvanique, le *système électrochimique présentant une valeur plus élevée du potentiel d'électrode agit en oxydant et celui dont le potentiel d'électrode est moins élevé joue le rôle de réducteur.*

De même que tout autre processus spontané, la réaction se déroulant dans l'élément galvanique s'accompagne d'une diminution de l'énergie de Gibbs. Mais cela veut dire que la réaction se produira dans le même sens lors de l'interaction directe des espèces réagissantes. On peut donc, en confrontant les potentiels d'électrode des systèmes correspondants, connaître d'avance le sens d'une réaction d'oxydoréduction.

Exemple 1. Déterminer le sens dans lequel est possible le déroulement spontané de la réaction

$$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$$

Réponse. La forme iono-moléculaire de l'équation de la réaction est :

$$2Cl^- + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Cl_2$$

Ecrivons les potentiels normaux d'électrode des systèmes électrochimiques intervenant dans la réaction (*Tableau 9* de l'*Annexe*) :

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \qquad \varphi_1^0 = 1,36 \text{ V}$$
$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad \varphi_2^0 = 0,77 \text{ V}$$

Comme $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, le chlore est l'oxydant et l'ion Fe^{2+} le réducteur. La réaction se produit de droite à gauche.

Dans le dernier exemple, les potentiels normaux des systèmes électrochimiques en interaction présentaient une différence considérable : le sens du processus était donc défini de façon univoque par les valeurs de φ^0 pour toutes les concentrations pratiquement possibles des espèces réagissantes. Pourtant, dans les cas où les valeurs comparées de φ^0 sont voisines, le sens du processus peut varier en fonction de la concentration des réactifs.

Exemple 2. Déterminer le sens du déroulement spontané possible de la réaction

$$2Hg + 2Ag^+ = 2Ag + Hg_2^{2+}$$

pour les concentrations suivantes (en mol/l) des ions intervenant dans la réaction : a) $[Ag^+] = 10^{-4}$, $[Hg_2^{2+}] = 10^{-1}$; b) $[Ag^+] = 10^{-1}$, $[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$.

Réponse. On écrit tout d'abord les valeurs des potentiels normaux d'électrode des systèmes électrochimiques en réaction :

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \qquad \varphi_1^0 = 0{,}79 \text{ V}$$

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad \varphi_2^0 = 0{,}80 \text{ V}$$

Ensuite, on calcule les valeurs des potentiels d'électrode pour les concentrations indiquées :

$$\text{a)} \quad \varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{0{,}059}{2} \log [Hg_2^{2+}] = 0{,}79 + 0{,}030 \log 10^{-1} = 0{,}79 - 0{,}03 = 0{,}76 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + 0{,}059 \log [Ag^+] = 0{,}80 + 0{,}059 \log 10^{-4} = 0{,}80 - 0{,}24 = 0{,}56 \text{ V}$$

Dans ce cas, $\varphi_1 > \varphi_2$, la réaction se déroule de droite à gauche.

$$\text{b)} \quad \varphi_1 = 0{,}79 + 0{,}030 \log 10^{-4} = 0{,}79 - 0{,}12 = 0{,}67 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 10^{-1} = 0{,}80 - 0{,}06 = 0{,}74 \text{ V}$$

Maintenant, $\varphi_1 < \varphi_2$, la réaction se déroulant de gauche à droite.

La f.é.m. standard E^0 d'un élément galvanique est liée à l'énergie de Gibbs standard $\Delta G°$ de la réaction qui s'y produit par la relation

$$zFE^0 = -\Delta G°$$

où z est le nombre d'électrons participant à la réaction, F la constante de Faraday.

D'autre part, l'énergie $\Delta G°$ est liée à la constante d'équilibre K de la réaction par l'équation (v. p. 85)

$$\Delta G° = -2{,}3\, RT \log K$$

Il découle des deux dernières équations que

$$zFE^0 = 2{,}3\, RT \log K$$

En se servant de cette relation, il est possible de calculer la constante d'équilibre de la réaction redox correspondante en partant de la valeur expérimentale de la f.é.m. standard.

Pour 25 °C (298 K), cette dernière équation, après y avoir substitué les valeurs de R [8,31 J/(mol·K)] et de F (96 500 C/mol), prend

la forme:

$$\log K = zE^0/0{,}059$$

Exemple 3. Trouver, pour 25 °C, la constante d'équilibre de la réaction

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 = 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$$

Réponse. On récrit l'équation de la réaction sous sa forme iono-moléculaire:

$$Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Hg + 2Fe^{3+}$$

La réaction fait intervenir deux systèmes électrochimiques:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \qquad \varphi_1^0 = 0{,}79\ V$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad \varphi_2^0 = 0{,}77\ V$$

On trouve la valeur de la f.é.m. standard de l'élément considéré:

$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 = 0{,}79 - 0{,}77 = 0{,}02\ V$$

La constante d'équilibre de la réaction est donnée par

$$\log K = \frac{zE^0}{0{,}059} = \frac{2\cdot 0{,}02}{0{,}059} = 0{,}678$$

$$K = 4{,}76$$

Problèmes[1]

676. Indiquer le sens de l'évolution spontanée des réactions suivantes:

a) $H_2O_2 + HOCl = HCl + O_2 + H_2O$

b) $2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O$

c) $I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$

677. Lesquelles des réactions ci-après peuvent se produire de façon spontanée?

a) $H_3PO_4 + 2HI = H_3PO_3 + I_2 + H_2O$

b) $H_3PO_3 + SnCl_2 + H_2O = 2HCl + Sn + H_3PO_4$

c) $H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + 2HNO_3 + H_3PO_4$

d) $H_3PO_3 + Pb(NO_3)_2 + H_2O = Pb + 2HNO_3 + H_3PO_4$

678. Est-il possible de réduire, en solution aqueuse, un sel ferrique en un sel ferreux par a) le bromure de potassium; b) l'iodure de potassium?

679. En utilisant le *Tableau 9* de l'*Annexe*, calculer les constantes d'équilibre des réactions suivantes:

a) $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$

b) $Sn + Pb(CH_3COO)_2 = Sn(CH_3COO)_2 + Pb$

680. Calculer les constantes d'équilibre des réactions qui se produisent: a) dans l'élément galvanique cadmium-zinc; b) dans l'élément galvanique cuivre-plomb.

---

[1] Utiliser, si nécessaire, les valeurs des potentiels normaux d'électrode figurant au *Tableau 9* de l'*Annexe*.

681. Peut-on réduire l'étain (IV) en étain (II) à l'aide des réactions suivantes:

a) $SnCl_4 + 2KI = SnCl_2 + I_2 + 2KCl$

b) $SnCl_4 + H_2S = SnCl_2 + S + 2HCl$?

Calculez les constantes d'équilibre des réactions à l'appui de votre réponse.

Questions pour l'autocontrôle

682. Des plaques de nickel sont plongées dans des solutions aqueuses des sels énumérés ci-après. Sur quels sels le nickel réagira-t-il : a) $MgSO_4$; b) $NaCl$; c) $CuSO_4$; d) $AlCl_3$; e) $ZnCl_2$; f) $Pb(NO_3)_2$?

683. Entre lesquels des corps ci-après, pris deux par deux (métal + solution aqueuse d'un électrolyte), y aura-t-il une réaction de substitution : a) $Fe + HCl$; b) $Ag + Cu(NO_3)_2$; c) $Cu + HCl$; d) $Zn + MgSO_4$; e) $Mg + NiCl_2$?

684. La solution aqueuse de H_2S a un caractère réducteur. Lesquels des ions énumérés peuvent être réduits par cette solution: a) Fe^{3+} en Fe^{2+} ; b) Cu^{2+} en Cu^{+} ; c) Sn^{4+} en Sn^{2+} ?

685. L'eau de brome (solution de brome dans l'eau) est un oxydant que l'on utilise souvent en laboratoire. Lesquels des ions énumérés sont oxydables par l'eau de brome: a) Fe^{2+} en Fe^{3+} ; b) Cu^{+} en Cu^{2+} ; c) Mn^{2+} en MnO_4^- ; d) Sn^{2+} en Sn^{4+} ?

686. On fait agir du chlorure de potassium ou de l'iodure de potassium sur une solution de sulfate de cuivre (II). Dans lesquels des cas le cuivre (II) sera-t-il réduit en cuivre (I) : a) dans les deux cas ; b) dans la réaction avec KCl ; c) dans la réaction avec KI ; d) dans aucun des deux cas ?

687. Lesquelles des réactions ci-après peuvent se dérouler spontanément lorsqu'on fait agir du permanganate de potassium en solution aqueuse sur de l'argent ?

a) $MnO_4^- + Ag = MnO_4^{2-} + Ag^+$

b) $MnO_4^- + 3Ag + 2H_2O = MnO_2 + 3Ag^+ + 4OH^-$

c) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Ag = Mn^{2+} + 5Ag^+ + 4H_2O$

688. Lesquelles de ces réactions peuvent se produire d'une façon spontanée en solution aqueuse neutre ?

a) $MnO_4^- + Cl^- \rightarrow MnO_2 + Cl_2$

b) $MnO_4^- + Br^- \rightarrow MnO_2 + Br_2$

c) $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_2 + I_2$

689. On a, en solution dans l'eau, $[Hg^{2+}] = 0{,}01$ mol/l, $[Fe^{3+}] = 0{,}01$ mol/l, $[Fe^{2+}] = 0{,}001$ mol/l. Laquelle des réactions ci-après aura lieu ?

a) $2FeCl_3 + Hg = 2FeCl_2 + HgCl_2$

b) $HgCl_2 + 2FeCl_2 = Hg + 2FeCl_3$

7. Electrolyse

On appelle *électrolyse* l'ensemble des processus qui se produisent lorsqu'on fait passer un courant électrique continu à travers un système constitué de deux électrodes et d'un électrolyte à l'état fondu ou dissous.

Ainsi que dans le cas des éléments galvaniques, on donne le nom de *cathode* à l'électrode sur laquelle se déroule la réduction et celui d'*anode* à l'électrode sur laquelle se produit l'oxydation.

Si le système dans lequel on réalise l'électrolyse, comporte des oxydants différents, on verra se réduire à la cathode le plus actif de ces oxydants: la forme oxydée du système électrochimique, auquel répond la plus grande valeur du potentiel d'électrode. Ainsi, lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse acide d'un sel de nickel, on peut observer, pour les concentrations (ou, plutot, les activités) standards des ions H^+ et Ni^{2+}($[H^+] = [Ni^{2+}] = 1$ mol/l), soit la réduction de l'ion nickel

$$Ni^{2+} + 2e^- = Ni \qquad \varphi_1 = -0{,}25 \text{ V}$$

soit celle de l'ion hydrogène:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad \varphi_2 = 0$$

Or, comme $\varphi_1 < \varphi_2$, c'est l'hydrogène qui se dégagera à la cathode dans ces conditions.

Le processus cathodique se présente autrement lorsqu'il s'agit d'électrolyser une solution aqueuse neutre ($[H^+] = 10^{-7}$ mol/l) de sel de nickel. Là le potentiel de l'électrode à hydrogène $\varphi_3 = -0{,}41$ V (v.p. 156). Dans ce cas, la concentration de l'ion nickel étant la même (1 mol/l), $\varphi_1 > \varphi_2$: c'est le nickel qui est libéré à la cathode.

Comme le montre l'exemple ci-dessus, au cours de l'électrolyse des solutions aqueuses de sels dont la réaction est plus ou moins neutre, on voit se réduire à la cathode les métaux dont les potentiels d'électrode sont beaucoup plus positifs que $-0{,}41$ V. Si le potentiel du métal est beaucoup plus négatif que $-0{,}41$ V, c'est l'hydrogène qui se dégage à la cathode [1]. Quand le potentiel d'électrode du métal est voisin de $-0{,}41$ V, on peut observer, suivant la concentration du sel métallique et les conditions de l'électrolyse, soit la réduction du métal, soit le dégagement de l'hydrogène (ou bien les deux à la fois).

En présence de plusieurs réducteurs différents dans le système soumis à l'électrolyse, on voit s'oxyder à l'anode le plus actif de ces réducteurs: la forme réduite du système électrochimique caractérisé par la plus petite valeur du potentiel d'électrode. Dans l'électro-

[1] Il ne faut pas oublier qu'au cours de l'électrolyse des solutions neutres ou basiques, l'hydrogène se dégage à la cathode du fait de la réduction électrochimique de l'eau:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

lyse de la solution aqueuse de sulfate de cuivre avec des électrodes inertes (en charbon par exemple), on peut voir s'oxyder, à l'anode, soit l'ion sulfate

$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^- \qquad \varphi_1^0 = 2{,}01\ V$$

soit l'eau [1]:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \varphi_2^0 = 1{,}23\ V$$

Vu que $\varphi_2^0 \ll \varphi_1^0$, c'est le deuxième des processus possibles qui se réalisera dans notre cas, avec libération d'oxygène à l'anode. Mais, en remplaçant l'électrode inerte par une électrode en cuivre, on rend possible encore un processus d'oxydation: la dissolution anodique du cuivre:

$$Cu = Cu^{2+} + 2e^- \qquad \varphi_3^0 = 0{,}34\ V$$

Ce processus se caractérise par la plus basse valeur du potentiel d'électrode de tous les autres processus anodiques possibles ($\varphi_3^0 \ll \ll \varphi_1^0$ et $\varphi_3^0 \ll \varphi_2^0$). Dans les conditions indiquées, c'est donc l'oxydation du cuivre qui se produira à l'anode.

Lors de l'électrolyse des solutions aqueuses des nitrates, des perchlorates et des phosphates, ainsi que dans le cas des sulfates, c'est l'eau qui est oxydée sur une anode inerte, en dégageant de l'oxygène libre. Mais certains autres anions oxygénés peuvent subir l'oxydation anodique au cours de l'électrolyse des solutions aqueuses de leurs sels. Un exemple en est fourni par les processus qui se déroulent sur l'anode inerte lors de l'électrolyse des sels de certains acides du chlore en milieu basique:

$$OCl^- + 4OH^- = ClO_3^- + 2H_2O + 4e^- \qquad \varphi^0 = 0{,}50\ V$$

$$ClO_3^- + 2OH^- = ClO_4^- + H_2O + 2e^- \qquad \varphi^0 = 1{,}19\ V$$

En électrolysant les chlorures en solution dans l'eau, on peut s'attendre à voir se dérouler, sur l'anode inerte, deux processus:

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^- \qquad \varphi_1^0 = 1{,}36\ V$$

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \varphi_2^0 = 1{,}23\ V$$

Bien que, dans ce cas, $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, c'est le premier processus (l'oxydation de l'ion chlorure) qui se produit. Cela est dû à une surtension considérable du second processus qui est inhibé par la matière de l'anode.

Exemple 1. Ecrire l'équation des processus qui ont lieu au cours de l'électrolyse de la solution aqueuse de sulfate de sodium avec une anode inerte.

Réponse. Le potentiel normal d'électrode du système $Na^+ + e^- = Na$ (—2,71 V) est beaucoup plus négatif que le potentiel de l'électrode à hydrogène en milieu aqueux neutre (—0,41 V). C'est donc la réduction électrochi-

---

[1] Dans les solutions basiques, le dégagement de l'oxygène à l'anode est le résultat du processus

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

mique de l'eau qui se produira à la cathode en dégageant de l'hydrogène

$$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$$

alors que les ions Na^+ qui arrivent vers la cathode s'accumuleront dans la partie de la solution entourant la cathode (espace cathodique).

A l'anode on observera l'oxydation électrochimique de l'eau conduisant au dégagement d'oxygène:

$$2H_2O = O_2\uparrow + 4e^-$$

car le potentiel normal d'électrode répondant à ce système (1,23 V) est de loin inférieur au potentiel normal (2,01 V) caractérisant le système $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$. Les ions SO_4^{2-} qui se déplacent vers l'anode lors de l'électrolyse, s'accumuleront dans l'espace anodique.

En additionnant les équations des processus cathodique et anodique (après avoir multiplié la première par deux), on obtient l'équation globale du processus d'électrolyse:

$$6H_2O = \underbrace{2H_2\uparrow + 4OH^-}_{\text{à la cathode}} + \underbrace{O_2\uparrow + 4H^+}_{\text{à l'anode}}$$

Si l'on tient compte du fait qu'il y a simultanément accumulation d'ions Na^+ dans l'espace cathodique et d'ions SO_4^{2-} dans l'espace anodique, l'équation globale du processus s'écrira

$$6H_2O + 2Na_2SO_4 = \underbrace{2H_2\uparrow + 4Na^+ + 4OH^-}_{\text{à la cathode}} + \underbrace{O_2\uparrow + 4H^+ + 2SO_4^{2-}}_{\text{à l'anode}}$$

Ainsi, parallèlement au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène, on assiste à la formation de l'hydroxyde de sodium (dans l'espace cathodique) et de l'acide sulfurique (dans l'espace anodique).

Quantitativement, les processus d'électrolyse sont régis par les lois que l'on doit à Faraday. On peut les énoncer comme suit:

La masse de l'électrolyte qui subit la transformation au cours de l'électrolyse ainsi que les masses des corps qui se forment aux électrodes sont proportionnelles à la quantité d'électricité ayant traversé l'électrolyte dissout ou fondu et aux masses équivalentes des corps correspondants.

La loi de Faraday est exprimée par l'équation

$$m = EIt/F$$

Ici m est la masse du corps formé ou ayant subi la transformation, E sa masse équivalente, I l'intensité du courant, t le temps, F la constante de Faraday (96 500 C/mol), soit la quantité d'électricité nécessaire pour la transformation électrochimique d'un équivalent de substance.

Exemple 2. Un courant d'intensité 2,5 A qui passe à travers une solution électrolytique libère en 30 mn 2,77 g d'un métal. Trouver la masse équivalente du métal.

Réponse. On résout l'équation de la loi de Faraday par rapport à la masse équivalente du métal en y substituant les données du problème (m = 2,77 g,

$I = 2,5$ A, $t = 30$ mn $= 1800$ s):

$$E = mF/(It) = 2,77 \cdot 96\,500/(2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ g/mol}$$

Exemple 3. On a fait passer un courant d'intensité 6 A à travers une solution aqueuse d'acide sulfurique durant 1,5 h. Calculer la masse de l'eau décomposée et le volume de l'oxygène et de l'hydrogène dégagés (dans les conditions normales).

Réponse. La masse de l'eau décomposée est déduite de l'équation exprimant la loi de Faraday, compte tenu du fait que 1,5 h = 5400 s et que $E_{H_2O} =$ $= 9$ g/mol:

$$m_{H_2O} = EIt/F = 9 \cdot 6 \cdot 5400/96\,500 = 3,02 \text{ g}$$

Pour calculer les volumes des gaz libérés, on donnera à l'équation de la loi de Faraday la forme suivante:

$$V = V_E It/F$$

Ici V est le volume du gaz dégagé en l, V_E étant son volume équivalent en l/mol.

Etant donné que le volume équivalent de l'hydrogène vaut 11,2 l/mol et celui de l'oxygène 5,6 l/mol dans les conditions normales, il vient:

$$V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 3,76 \text{ l}, \quad V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 1,88 \text{ l}$$

Problèmes [1]

690. Etablir les équations des processus qui se déroulent lors de l'électrolyse de $NaOH$ et de $NiCl_2$ à l'état fondu avec des électrodes inertes.

691. Etablir les schémas de l'électrolyse des solutions aqueuses de H_2SO_4, $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ avec les électrodes en platine.

692. Ecrire les équations des processus aux électrodes en charbon qui se produisent lors de l'électrolyse de $BaCl_2$ et de $Pb(NO_3)_2$ en solution dans l'eau.

693. Ecrire les équations des processus aux électrodes qui se déroulent au cours de l'électrolyse des solutions aqueuses de $FeCl_3$ et de $Ca(NO_3)_2$ avec une anode inerte.

694. Etablir les schémas de l'électrolyse d'une solution de chlorure de zinc dans l'eau pour a) l'anode de zinc; b) l'anode de charbon.

695. Etablir les schémas de l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre pour a) l'anode de cuivre; b) l'anode de charbon.

696. Dans quel ordre seront libérés les métaux lors de l'électrolyse d'une solution renfermant les sulfates de nickel, d'argent et de cuivre en concentrations égales?

697. On a une solution qui contient, en même concentration, des ions Fe^{2+}, Ag^+, Bi^{3+} et Pb^{2+}. Dans quel ordre ces ions se libéreront-ils au cours de l'électrolyse, si la tension est suffisamment élevée pour libérer n'importe quel métal?

---

[1] Se référer, si nécessaire, aux valeurs des potentiels normaux d'électrode (*Tableau 9* de l'*Annexe*).

698. Etablir le schéma des processus se déroulant sur les électrodes de cuivre dans l'électrolyse de KNO_3 en solution aqueuse.

699. Il y a une solution contenant KCl et $Cu(NO_3)_2$. Proposer le procédé le plus simple de préparation de KNO_3 pratiquement pur.

700. Le nickel précède l'hydrogène dans la série des tensions. Expliquer pourquoi il est possible de libérer électrolytiquement le nickel des solutions aqueuses de ses sels.

701. Le cuivre brut renferme certaines quantités d'argent et de zinc. Que deviendront ces impuretés lors du raffinage électrolytique du cuivre?

702. Au cours de l'électrolyse de $CuCl_2$ en solution, on a vu se dégager, à l'anode, 560 ml d'un gaz (dans les conditions normales). Trouver la masse du cuivre déposé sur la cathode.

703. Calculer la masse de l'argent qui se libère à la cathode lorsqu'on fait passer un courant de 6 A à travers une solution de nitrate d'argent durant 30 mn.

704. Combien de temps nécessite la décomposition complète de 2 moles d'eau par un courant d'intensité 2 A?

705. Comment obtenir, par voie électrolytique, LiOH à partir d'un sel de lithium? Quelle quantité d'électricité est-elle nécessaire pour préparer une tonne de LiOH? Etablir les schémas des processus aux électrodes.

706. Trouver le volume de l'oxygène (dans les conditions normales) qui se dégage quand un courant de 6 A traverse pendant 30 mn une solution aqueuse de KOH.

707. Trouver le volume de l'hydrogène (dans les conditions normales) qui se dégage quand on fait passer un courant de 3 A une heure durant à travers H_2SO_4 en solution dans l'eau.

708. Quelle quantité d'électricité faut-il pour dégager de la solution: a) 2 g d'hydrogène; b) 2 g d'oxygène?

709. Au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de $Cr_2(SO_4)_3$ par un courant de 2 A la masse de la cathode s'est accrue de 8 g. Combien de temps a duré l'électrolyse?

710. En électrolysant $SnCl_2$ en solution dans l'eau, on a vu se dégager 4,48 l de chlore (dans les conditions normales) à l'anode. Trouver la masse de l'étain qui s'est déposé sur la cathode.

711. En 10 mn, le courant de 5 A a libéré 1,517 g de platine d'une solution de sel de platine. Déterminer la masse équivalente du platine.

712. Combien vaut la masse équivalente du cadmium, si la libération d'un gramme de cadmium exige qu'on fasse passer 1717 C d'électricité à travers une solution renfermant un de ses sels?

713. Après qu'on a laissé un courant de 1,5 A traverser pendant 30 mn une solution renfermant un sel d'un métal trivalent, on a vu se déposer sur la cathode 1,071 g de métal. Calculer la masse atomique du métal.

Questions pour l'autocontrôle

714. Quel processus observe-t-on lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II) sur l'anode d'étain: a) $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$; b) $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$; c) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$?

715. En électrolysant le sulfate de nickel (II) en solution aqueuse, on observe sur l'anode le processus

$$2H_2O = 2O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Quelle est la matière de l'anode: a) nickel; b) cuivre; c) or?

716. Au cours de l'électrolyse du sulfate de potassium en solution aqueuse, on a vu augmenter la valeur du pH dans l'espace entourant une des électrodes. A quel pôle de la source de courant cette électrode est-elle connectée: a) au pôle positif; b) au pôle négatif?

717. Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse renfermant un sel, on a vu croître la valeur du pH dans l'espace entourant une des électrodes. La solution de quel sel a-t-on soumis à l'électrolyse: a) KCl; b) $CuCl_2$; c) $Cu(NO_3)_2$?

718. Au cours de l'électrolyse de $NaOH$ en solution aqueuse 2,8 l d'oxygène se sont dégagés à l'anode (dans les conditions normales). Combien d'hydrogène s'est-il dégagé à la cathode: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?

719. Dans l'électrolyse d'une solution de chlorure de cuivre (II), la masse de la cathode s'est accrue de 3,2 g. Que s'est-il alors passé à l'anode de cuivre: a) dégagement de 0,112 l de Cl_2; b) dégagement de 0,56 l de O_2; c) dissolution de 0,1 mole de Cu^{2+}; e) dissolution de 0,05 mole de Cu^{2+}?

CHAPITRE IX

COMPLEXES

1. Détermination de la composition d'un ion complexe

On donne le nom de *complexes* (*composés de coordination*) aux composés chimiques particuliers, formés par l'association de composants isolés, qui ont la forme d'ions ou de molécules complexes pouvant exister à l'état cristallin et dissous.

Dans la molécule d'un complexe, un des atomes (porteur, normalement, d'une charge positive) occupe la position centrale: c'est l'*atome central* ou *complexant*. A proximité de cet atome sont disposés (*coordinés*) des ions de nom contraire ou des molécules neutres qu'on appelle *ligands*. L'ion central et les ligands forment la *sphère interne* du composé de coordination. Le nombre total des liaisons σ que

l'ion central forme avec les ligands est ce qu'on appelle *coordinence* (*nombre de coordination*) de l'ion central. Les ligands sont *mono, didentés*, etc., suivant le nombre de liaisons que le ligand forme avec l'ion complexant.

En dehors de la sphère interne d'un complexe est située sa *sphère externe* qui contient des ions à charge positive (si la sphère interne du complexe est chargée négativement) ou des ions à charge négative (si l'ion complexe est positif). La sphère externe est absente, si la sphère interne ne porte aucune charge.

Les ions de la sphère externe, liés à l'ion complexe par, principalement, les forces d'interaction électrostatique, s'en détachent facilement en solution à l'exemple des ions des électrolytes forts. Les ligands qui se trouvent dans la sphère interne du complexe sont liés à l'atome central par des liaisons covalentes, ce qui rend leur dissociation en solution insignifiante dans la plupart des cas. Les réactions chimiques qualitatives ne permettent donc, usuellement, de mettre en évidence que les ions de la sphère externe. Dans les formules des complexes, la sphère interne est séparée de la sphère externe par des crochets.

Exemple 1. Le nitrate d'argent ne fait précipiter que $^2/_3$ du chlore contenu dans le sel complexe $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ en solution. On ne trouve pas d'ions cobalt ni d'ammoniac libre dans la solution de ce sel. La mesure de la conduction électrique de la solution montre que le sel y est dissocié en trois ions. Quelle est la structure de coordination de ce composé? Ecrire l'équation de la dissociation du sel complexe.

Réponse. L'absence d'ions Co^{3+} et d'ammoniac libre dans la solution du sel en question veut dire que ces composants font partie de la sphère interne d'un composé de coordination. En fait également partie un ion chlorure non précipité par $AgNO_3$. La composition de la sphère interne répond donc à la formule $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. La sphère externe est constituée de deux ions chlorure qui compensent la charge de la sphère interne du complexe: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. La dissociation du sel complexe mis en solution suit le schéma

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 = [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$

ce qui retrouve le résultat de la mesure de la conduction électrique

En calculant la charge d'un ion complexe il faut tenir compte du fait que cette charge est égale à la somme algébrique des charges de l'atome central et des ligands. La charge de l'ion central est prise égale à son degré d'oxydation.

Exemple 2. Calculer les charges des ions complexes suivants, formés par le chrome (III): a) $[Cr(H_2O)_5Cl]$; b) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$; c) $[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.

Réponse. On prend la charge de l'ion chrome (III) égale à +3, celle de la molécule d'eau est nulle, les charges des ions chlorure et oxalate valent respectivement —1 et —2. On écrit les sommes algébriques des charges pour chacun des composés mentionnés: a) $+3 + (-1) = +2$; b) $+3 + 2(-1) = +1$; c) $+3 + 2(-2) = -1$.

Problèmes

720. Le nitrate d'argent fait précipiter, sous forme de chlorure d'argent, tout le chlore du sel complexe $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ en solution, et seulement $^1/_4$ du chlore entrant dans la composition du sel $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ en solution. Ecrire les formules de coordination de ces sels, déterminer la coordinence du platine dans chacun de ces composés.

721. On connaît deux sels complexes de cobalt répondant à la même formule empirique $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$. La différence consiste en ce qu'un de ces sels, mis en solution, précipite en présence de $BaCl_2$, mais ne précipite pas en présence de $AgNO_3$. La solution de l'autre sel forme, au contraire, un précipité avec $AgNO_3$, mais pas avec $BaCl_2$. Ecrire les formules de coordination des deux sels et les équations de leur dissociation en ions.

722. On a additionné une solution renfermant 0,2335 g de sel complexe $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ d'une quantité suffisante de $AgNO_3$ en solution. La masse de AgCl précipité a été 0,1435 g. Déterminer la formule de coordination du sel.

723. On a un sel de formule empirique $CrCl_3 \cdot 5H_2O$. Etant donné que le chrome a la coordinence 6, calculer le volume de solution 0,1 *N* de $AgNO_3$ nécessaire pour faire précipiter le chlore de la sphère externe, contenu dans 200 ml de solution 0,01 *M* de ce sel complexe. On posera que toute l'eau entrant dans la composition du sel fait partie de la sphère interne.

724. Ecrire les équations moléculaires et iono-moléculaires des réactions d'échange entre a) $K_4[Fe(CN)_6]$ et $CuSO_4$; b) $Na_3[Co(CN)_6]$ et $FeSO_4$; c) $K_3[Fe(CN)_6]$ et $AgNO_3$, étant donné que les sels complexes qui se forment sont insolubles dans l'eau.

725. Trouver les charges des particules complexes et indiquer parmi elles les cations, les anions et les non-électrolytes: $[Co(NH_3)_5Cl]$, $[Cr(NH_3)_4PO_4]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Cr(OH)_6]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cu(H_2O)_4]$.

726. Déterminer le degré d'oxydation de l'atome complexant dans les ions complexes suivants: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_5Cl]^+$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$, $[AuCl_4]^-$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

2. Nomenclature des complexes

On forme les noms des sels complexes selon la règle générale suivante: le nom de l'anion est suivi de celui du cation précédé de la particule *de*. Le nom du cation complexe est composé comme suit : d'abord on indique les nombres (en utilisant les noms de nombre grecs *di*, *tri*, *tétra*, *penta*, *héxa* ...) et les noms des ligands porteurs d'une charge négative en les terminant par un *o* (Cl^- chloro, SO_4^{2-} sulfato, OH^- hydroxo, etc.). Puis, on met les nombres et les noms des ligands neutres, l'eau étant appelée *aquo* et l'ammoniac *ammine*.

Pour terminer, vient le nom de l'atome complexant que l'on fait suivre de son degré d'oxydation en chiffre romain entre parenthèses.

Exemple 1. Nommer les sels complexes: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$.
Réponse. Le premier sel est le chlorure de chlorotriammine-platine (II), le second le sulfate de bromopentaammine-cobalt (III).

On procède d'une façon analogue pour nommer un anion, en terminant son nom par le suffixe *ate*.

Exemple 2. Nommer les sels $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ et $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$.
Réponse. Il s'agit du tétrarhodanodiammine-chromate (III) de baryum et du tétrachlorodihydroxoplatinate (IV) d'ammonium.

Les particules complexes neutres sont dénommées comme les cations, sans indiquer le degré d'oxydation de l'atome central, car sa valeur découle de l'électroneutralité du complexe. Ainsi, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ est le chlorodiammine-platine.

Problèmes

727. Nommer les sels complexes: $[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$, $[Cu(NO_3)_4](NO_3)_2$, $[Co(H_2O)(NH_3)_4CN]Br_2$, $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$, $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_3[RhCl_6]$, $Na_2[PdI_4]$, $K_2[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $K_2[Pt(OH)_5Cl]$, $K_2[Cu(CN)_4]$.

728. Ecrire les formules de coordination des complexes suivants: a) dicyano-argentate de potassium; b) hexanitro-cobaltate (III) de potassium; c) chlorure de hexaammine-nickel (II); d) hexacyano-chromate (III) de sodium; e) bromure de hexaammine-cobalt (III); f) sulfate de tétraamminecarbonate-chrome (III); g) nitrate de diaquotétraammine-nickel (II); h) trifluorohydroxobéryllate de magnésium.

729. Nommer les complexes électroneutres suivants: $[Cr(H_2O)_4PO_4]$, $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$, $[Pd(NH_2OH)_2Cl_2]$, $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

730. Ecrire les formules des non-électrolytes complexes ci-dessous: a) tétraammine-phosphatochrome; b) diammine-dichloroplatine; c) triammine-trichlorocobalt; d) diammine-tétrachloroplatine. Dans chacun des complexes, indiquer le degré d'oxydation de l'atome complexant.

731. La nomenclature actuelle donne le nom de hexacyanoferrate (II) de potassium au ferrocyanure de potassium et celui de hexacyanoferrate (III) de potassium au ferricyanure de potassium. Ecrire les formules de ces sels.

732. Donner les noms chimiques de sels $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ (cristaux rougeâtres) et $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (cristaux amarante).

3. Equilibres dans les solutions de complexes

La dissociation de la sphère externe des sels complexes est pratiquement complète en solution dans l'eau, ainsi on a par exemple: $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$. Cette dissociation est dite *primaire*. La *dissociation secondaire* est la décomposition réversible de la sphère interne d'un complexe. Ainsi, l'ion diammine-argent se dissocie suivant le schéma

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

La dissociation secondaire conduit à un équilibre entre la particule complexe, l'ion central et les ligands. La dissociation de $[Ag(NH_3)_2]^+$ selon l'équation ci-dessus se caractérise par une constante d'équilibre dite *constante d'instabilité* de l'ion complexe:

$$K_{inst} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Les valeurs des constantes d'instabilité varient considérablement d'un ion complexe à un autre. Elles peuvent servir à mesurer la stabilité d'un complexe. Plus un ion complexe est stable, moins sa constante d'instabilité est élevée. Ainsi, parmi les composés d'un même type, dont les constantes d'instabilité sont différentes:

$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-21}$

c'est le complexe $[Ag(CN)_2]^-$ qui est le plus stable, le complexe $[Ag(NO_2)_2]^-$ en étant le plus instable.

Les valeurs des constantes d'instabilité de quelques complexes figurent dans le *Tableau 10* de l'*Annexe*.

Les constantes d'instabilité dont l'expression inclut les concentrations des ions et des molécules sont dites « de concentration » ou « concentrationnelles ». Les constantes d'instabilité exprimées en termes d'activité des ions et des molécules sont plus strictes, elles ne dépendent pas de la composition et de la force ionique de la solution. Ici nous poserons que les solutions, dont il sera question dans les problèmes, sont suffisamment diluées pour avoir les coefficients d'activité des composants du système égaux à l'unité: cela nous permettra d'utiliser, dans les calculs, les constantes concentrationnelles.

Exemple 1. La constante d'instabilité de l'ion $[Ag(CN)_2]^-$ vaut $1 \cdot 10^{-21}$. Calculer la concentration des ions argent dans une solution 0,05 *M* de $K[Ag(CN)_2]$ contenant, en plus, 0,01 mole de KCN par litre de solution.

Réponse. La dissociation secondaire de l'ion complexe est conforme à l'équation

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

En présence d'un excès d'ions CN^- dû à la dissociation de KCN (que l'on peut considérer comme complète), cet équilibre est tellement déplacé vers la gauche que la quantité d'ions CN^- issus de la dissociation secondaire est tout

à fait négligeable. Alors $[CN^-] = C_{KCN} = 0{,}01$ mol/l. Pour la même raison, la concentration équilibrée des ions $[Ag(CN)_2]^-$ peut être posée égale à la concentration globale du sel complexe (0,05 mol/l).

Selon les données du problème,

$$K_{inst} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1\cdot 10^{-21}$$

On en déduit la concentration des ions Ag^+:

$$[Ag^+] = \frac{1\cdot 10^{-21}[Ag(CN)_2^-]}{[(CN)^-]^2} = \frac{10^{-21}\cdot 0{,}05}{(0{,}01)^2} = 5\cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

Le déplacement de l'équilibre de dissociation dans les systèmes à ions complexes est soumis aux mêmes règles que pour les solutions des électrolytes simples (non complexes), à savoir: l'équilibre se déplace dans le sens de la fixation la plus complète possible de l'atome complexant ou du ligand de telle sorte que les concentrations de ces particules restées en solution à l'état non lié prennent les plus petites valeurs possibles dans des conditions données.

Pour connaître le sens du déplacement de l'équilibre, il faut considérer les valeurs des concentrations équilibrées des ions pour le système concerné.

Exemple 2. Les sels simples de cadmium en solution sont précipités par les alcalis en formant l'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ et par le sulfure d'hydrogène en formant le sulfure de cadmium CdS. Comment expliquer le fait que l'addition d'alcali à une solution 0,05 *M* de $K_2[Cd(CN)_4]$ renfermant 0,1 mole de KCN par litre ne s'accompagne d'aucune précipitation, alors que le passage du sulfure d'hydrogène à travers cette solution conduit à la précipitation de CdS ? On posera la constante d'instabilité de l'ion $[Cd(CN)_4]^{2-}$ égale à $7{,}8\cdot 10^{-18}$.

Réponse. Les conditions de la précipitation de $Cd(OH)_2$ et de CdS peuvent s'écrire comme suit:

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 > PS_{Cd(OH)_2} = 4{,}5\cdot 10^{-15}$$

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > PS_{CdS} = 8\cdot 10^{-27}$$

Dans ces conditions, la concentration des ions Cd^{2+} dans la solution du sel considéré est calculable à l'aide de l'équation (v. l'*Exemple 1*):

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{inst}[Cd(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4} = \frac{7{,}8\cdot 10^{-18}\cdot 0{,}05}{(0{,}1)^4} = 3{,}9\cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

Alors, la concentration des ions OH^- nécessaire pour faire précipiter l'hydroxyde de cadmium se déduira de l'inégalité

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{PS_{Cd(OH)_2}}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4{,}5\cdot 10^{-15}}{3{,}9\cdot 10^{-15}}} \approx 1 \text{ mol/l}$$

On voit donc que dans le système considéré l'équilibre

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2\downarrow + 4CN^-$$

est déplacé dans le sens de la formation de l'ion complexe, si la concentration des ions OH^- est inférieure à 1 mol/l.

La condition de la précipitation du sulfure de cadmium à partir de la solution de tétracyanocadmate de potassium s'exprime par l'inégalité

$$[S^{2-}] > \frac{PS_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{8{,}0\cdot 10^{-27}}{3{,}9\cdot 10^{-15}} \approx 2\cdot 10^{-12}$$

Cela veut dire que l'équilibre

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \rightleftharpoons CdS + 4CN^-$$

est, pratiquement, déplacé complètement vers la formation du sulfure de cadmium, même si la concentration de l'ion sulfure est faible.

Problèmes [1]

733. Dans quels cas y aura-t-il une interaction entre les électrolytes ci-dessous en solution? Ecrire les équations moléculaires et iono-moléculaires de ces réactions.

a) $K_2[HgI_4] + KBr$
b) $K_2[HgI_4] + KCN$
c) $[Ag(NH_3)_2]Cl + K_2S_2O_3$
d) $K[Ag(CN)_2] + K_2S_2O_3$
e) $K[Ag(CN)_2] + NH_3$
f) $K[AgNO_2)_2] + NH_3$
g) $Ag(NH_3)_2]Cl + NiCl_2$
h) $K_3[Cu(CN)_4] + Hg(NO_3)_2$

734. Calculer la concentration en ions Ag^+ d'une solution 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ renfermant en excès 1 mole de NH_3 par litre.

735. Calculer la concentration des ions cadmium dans une solution 0,1 *M* de $K_2[Cd(CN)_4]$ renfermant également 6,5 g de KCN par litre.

736. Trouver la masse de l'argent que contient sous forme d'ions 0,5 l de solution 0,1 *M* de di(thiosulfato)argentate de sodium $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ où il y a également 0,1 mole de thiosulfate de sodium par litre.

737. Est-ce que de l'halogénure d'argent précipitera, si l'on additionne 1 l de solution 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ renfermant, en plus, 1 mole d'ammoniac par litre: a) de $1\cdot 10^{-5}$ mole de KBr; b) de $1\cdot 10^{-5}$ mole de KI? $PS_{AgBr} = 6\cdot 10^{-13}$, $PS_{AgI} = 1{,}1\cdot 10^{-16}$.

738. Combien de moles d'ammoniac doit contenir un litre de solution 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ pour que l'addition de 1,5 g de KCl à 1 l de solution ne provoque pas la précipitation de AgCl? $PS_{AgCl} = 1{,}8\cdot 10^{-10}$.

739. Quelle est la concentration en ions argent d'une solution 0,08 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ qui contient une mole d'ammoniac par litre? Combien de grammes de NaCl peut-on ajouter à 1 l de cette solution, avant que AgCl ne commence à précipiter? $PS_{AgCl} = 1{,}8\cdot 10^{-10}$.

---

[1] Utiliser, si nécessaire, les valeurs des constantes d'instabilité des ions complexes (*Tableau 10* de l'*Annexe*).

Questions pour l'autocontrôle

740. Les constantes d'instabilité des ions $[Ag(NO_2)_2]^-$ et $[Ag(CN)_2]^-$ valent respectivement $1,3\cdot10^{-3}$ et $8\cdot10^{-21}$. Quelle est la relation entre les concentrations équilibrées des ions Ag^+ dans les solutions de $K[Ag(NO_2)_2]$ (C_1) et de $K[Ag(CN)_2]$ (C_2) d'une même concentration molaire: a) $C_1 > C_2$; b) $C_1 = C_2$; c) $C_1 < C_2$?

741. L'iodure de potassium fait précipiter l'argent sous forme de AgI à partir d'une solution de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, mais n'agit pas sur l'argent d'une solution de $K[Ag(CN)_2]$ ayant la même concentration molaire. Quelle relation lie les valeurs des constantes d'instabilité des ions $[Ag(NH_3)_2]^+$ (K_1) et $[Ag(CN)_2]^-$ (K_2): a) $K_1 > K_2$; b) $K_1 = K_2$; c) $K_1 < K_2$?

742. Les constantes d'instabilité des ions $[Ag(NH_3)_2]^+$ et $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ont des valeurs voisines (respectivement $9,3\cdot10^{-8}$ et $7,6\cdot10^{-8}$). Indiquer les relations qui lient les concentrations des ions métalliques libres (C_{Ag^+} et $C_{Cd^{2+}}$) dans les solutions de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ et de $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ de même concentration molaire renfermant, en plus, 0,1 mole de NH_3 par litre: a) $C_{Ag^+} > C_{Cd^{2+}}$; b) $C_{Ag^+} \approx C_{Cd^{2+}}$; c) $\approx C_{Ag^+} < C_{Cd^{2+}}$.

4. Propriétés magnétiques et optiques des complexes. Structure spatiale des composés de coordination

Suivant la nature de leur interaction avec un champ magnétique extérieur, on distingue les *corps paramagnétiques* et *diamagnétiques*. Les substances paramagnétiques sont attirées dans le champ magnétique et les substances diamagnétiques en sont faiblement repoussées.

Ces propriétés magnétiques différentes des corps sont dues à la structure électronique de leurs constituants: atomes, ions ou molécules. Si tous les électrons d'une particule sont appariés, leurs moments magnétiques se compensent mutuellement et le moment magnétique résultant de la particule est nul: une telle particule est diamagnétique. Sont paramagnétiques les particules dans lesquelles on trouve un ou plusieurs électrons non appariés. Le moment magnétique total d'une particule paramagnétique n'est pas nul. Il augmente parallèlement au nombre d'électrons non couplés.

Les propriétés magnétiques des complexes sont bien décrites par la *théorie du champ cristallin*. Cette théorie part de l'hypothèse que l'interaction entre l'atome central et les ligands est purement électrostatique. Pourtant, à la différence des conceptions électrostatiques classiques, la théorie du champ cristallin prend en considération la distribution spatiale de la densité électronique des orbitales *d* de l'atome complexant.

Dans un atome ou un ion libre, les électrons de toute orbitale du sous-niveau d ont tous la même énergie. Si l'on place cet ion (atome) au centre d'une sphère portant une charge négative uniformément répartie à sa surface (cas hypothétique), tous les cinq nua-

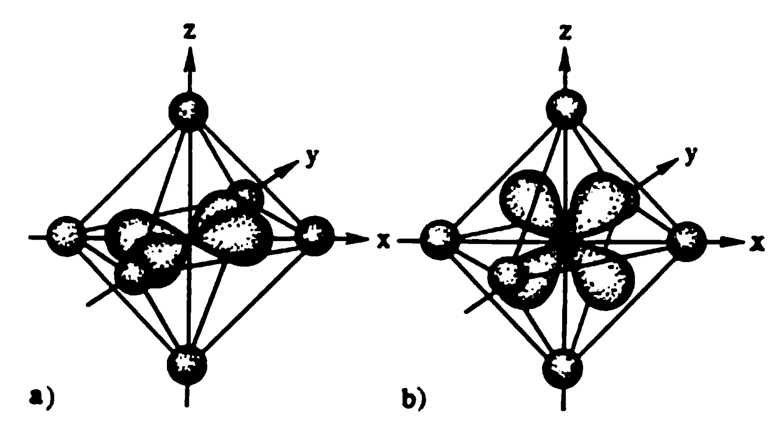


Fig. 5. Nuages électroniques des orbitales $d_{x^2-y^2}$ (*a*) et d_{xz} (*b*) dans le champ octaédrique des ligands

ges électroniques d subiront la même force de répulsion. Alors, l'énergie de tous les électrons d augmentera d'une même quantité.

Mais si le champ créé par les ligands autour de l'ion (atome) est moins symétrique que le champ sphérique, l'énergie des électrons d augmentera d'autant plus que le nuage électronique correspondant est plus proche du ligand. Ainsi, quand les ligands occupent les sommets d'un octaèdre (coordination octaédrique), les nuages électroniques des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont orientés vers les ligands (fig. 5, *a*) et subissent une répulsion plus forte que les nuages électroniques des orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}, orientés entre les ligands (fig. 5, *b*). L'énergie des électrons d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ augmentera donc dans une mesure plus considérable que celle des autres électrons d.

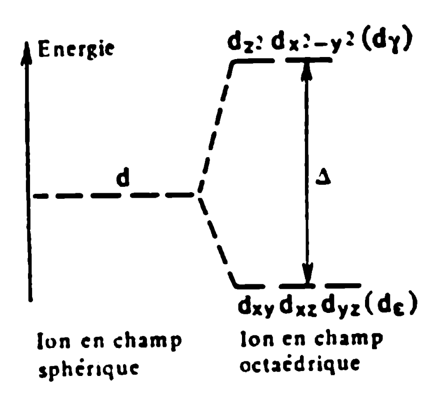


Fig. 6. Eclatement du niveau énergétique des orbitales *d* de l'atome central dans le champ octaédrique des ligands

On voit que les orbitales d se répartissent, en champ octaédrique, en deux groupes d'énergies différentes (fig. 6): trois orbitales (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) ayant une énergie plus basse (orbitales d_ε) et deux orbitales (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) dont l'énergie est plus élevée (orbitales d_γ). La différence entre les énergies des sous-niveaux d_ε et d_γ est dite *énergie d'éclatement*. On la désigne par la lettre grecque Δ.

Pour un atome complexant donné, la valeur de l'énergie d'éclatement est déterminée par la nature des ligands. En disposant les

ligands dans l'ordre de décroissement de l'énergie d'éclatement qu'ils créent, on obtient ce qu'on appelle *série spectrochimique*:

$$CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Les ligands qui se trouvent au bout de la série spectrochimique (*ligands de champ faible*) ne provoquent qu'un faible éclatement de l'énergie du sous-niveau *d*. Dans ce cas l'énergie de la répulsion réciproque de deux électrons appariés se trouve être plus élevée que l'énergie d'éclatement. Alors, les orbitales *d* se peuplent d'électrons suivant la *règle de Hund*: les trois premiers électrons occupent chacun une orbitale d_ε, les deux suivants s'installant sur deux orbitales d_γ. C'est alors seulement qu'un second électron vient se placer d'abord sur les orbitales d_ε, puis sur les orbitales d_γ.

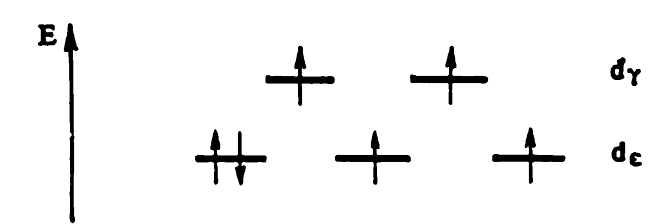
Les ligands situés au début de la série spectrochimique (*ligands de champ fort*) provoquent un éclatement considérable du sous-niveau *d*. L'énergie d'éclatement est alors supérieure à l'énergie de répulsion entre électrons appariés. Voilà pourquoi on voit tout d'abord se peupler les orbitales d_ε (d'un seul électron, puis d'un econd), après quoi vient le tour des orbitales d_γ.

Exemple 1. Expliquer pourquoi l'ion $[CoF_6]^{3-}$ est paramagnétique, alors que l'ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ est diamagnétique.

Réponse. Sur le sous-niveau 3*d* de l'ion Co^{3+} on trouve six électrons, dont quatre non appariés:

3d	↑↓	↑	↑	↑	↑

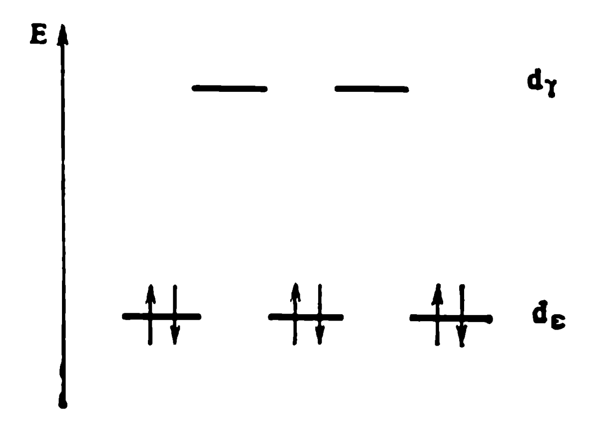
Le niveau *d* éclate dans le champ octaédrique de ligands. Dans l'ion $[CoF_6]^{3-}$, le ligand de champ faible (l'ion F^-) ne provoque qu'un faible éclatement du sous-niveau *d*: la valeur de Δ est petite. Le remplissage des orbitales *d* se fait donc en conformité avec la règle de Hund, les électrons de l'ion Co^{3+} se répartissant sur les orbitales d_ε et d_γ suivant le schéma



Ainsi, l'ion $[CoF_6]^{3-}$ contient quatre électrons non appariés qui lui confèrent un caractère paramagnétique.

Lors de la formation de l'ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ la situation est autre. L'effet de l'ion CN^- (ligand de champ fort) crée une énergie d'éclatement du sous-niveau *d* bien importante, supérieure à l'énergie de répulsion interélectronique des électrons couplés. Dans ce cas, la répartition énergétiquement favorisée est celle où tous les six électrons *d* se placent sur le sous-niveau d_ε conformément

au schéma



Tous les électrons de l'ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ s'en trouvent couplés, rendant l'ion diamagnétique.

Si le sous-niveau d_γ possède une orbitale vacante, l'absorption de la lumière par l'ion complexe peut conduire au passage d'un électron du sous-niveau énergétique inférieur d_ε sur le sous-niveau d_γ. Cette transition détermine la couleur du composé de coordination, car l'énergie du quantum de lumière absorbé (E) est égale à l'énergie d'éclatement (Δ). La relation suivante est valable pour une mole d'espèce absorbante:

$$\Delta = E \cdot N_A = h\nu N_A = h \cdot cN_A/\lambda$$

Ici N_A est la constante d'Avogadro, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, ν et λ respectivement la fréquence et la longueur d'onde de la lumière absorbée.

Les longueurs d'onde suivantes correspondent aux différentes couleurs du spectre visible:

Violet	400-424 nm	Jaune	575-585 nm
Bleu	424-490 nm	Orangé	585-647 nm
Vert	490-575 nm	Rouge	647-710 nm

Lorsqu'une substance absorbe une certaine partie du spectre, elle se trouve colorée en couleur complémentaire:

Partie absorbée du spectre	Coloration de la substance
Violette	Vert-jaune
Indigo	Jaune
Bleue	Orangée
Bleu-vert	Rouge
Verte	Pourprée
Rouge	Verte

Exemple 2. Expliquer pourquoi les combinaisons de l'or (I) sont incolores et celles de l'or (III) colorées.

Réponse. L'ion or (I) Au^+ a la configuration électronique . . . $5d^{10}$. Toutes les orbitales $5d$ sont occupées, ce qui rend impossible la transition d'électrons du sous-niveau d_ε sur le sous-niveau d_γ.

La configuration électronique de l'ion or (III) Au^{3+} est . . . $5d^8$: il y a deux orbitales vacantes sur le sous-niveau énergétique supérieur (d_γ). La transition électronique $d_\varepsilon \rightarrow d_\gamma$ lors de l'absorption de la lumière détermine la coloration des composés de Au (III).

Exemple 3. Le maximum d'absorption de la lumière visible par l'ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ correspond à la longueur d'onde $\lambda = 304$ nm. Calculer l'énergie d'éclatement du sous-niveau *d*.

Réponse. Dans la formule

$$\Delta = h \cdot cN_A/\lambda$$

$h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s^{-1}, $c = 3 \cdot 10^8$ m·s^{-1}, $\lambda = 304$ nm $= 3{,}04 \cdot 10^{-7}$ m, $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}. En substituant ces valeurs dans la formule, on obtient:

$$\Delta = 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}/3{,}04 \cdot 10^{-7} = 3{,}49 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exemple 4. Pour l'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, l'énergie d'éclatement vaut 167,2 kJ × × mol^{-1}. Comment sont colorées les combinaisons du chrome (III) en solution dans l'eau?

Réponse. On se servira de la même formule

$$\Delta = h \cdot cN_A/\lambda$$

D'où

$$\lambda = h \cdot cN_A/\Delta = 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}/167{,}2 \cdot 10^3 = 0{,}71 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 710 \text{ nm}$$

On constate que l'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe la lumière dans la partie rouge du spectre, les combinaisons du chrome (III) étant colorées en vert (couleur complémentaire du rouge) en solution aqueuse.

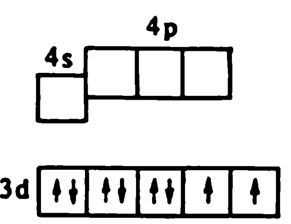
Il est possible d'expliquer la structure spatiale des particules complexes en faisant appel à la *méthode des liaisons de valence* (*méthode LV*). Cette méthode suppose que la particule complexe doit son apparition à la formation de liaisons covalentes entre l'atome central et les ligands. Dans ce cas, la liaison σ covalente résulte du recouvrement d'une orbitale vacante de l'atome (ou de l'ion) complexant (accepteur) avec une orbitale remplie (comportant une paire d'électrons non partagée) du ligand (donneur). Le plus grand nombre possible de liaisons σ correspond à la coordinence de l'atome central.

Etant donné que les liaisons σ qui se forment sont équivalentes, les ligands étant les mêmes, la formation d'une particule complexe s'accompagne de l'hybridation des orbitales acceptrices de l'atome central. Si la coordinence vaut quatre, ce sont l'hybridation sp^3 (coordination tétraédrique des ligands) ou l'hybridation dsp^2 (coordination carrée plane) qui se réalisent le plus souvent. Dans le cas de la coordinence 6, la coordination des ligands est octaédrique: elle provient de l'hybridation d^2sp^3 ou sp^3d^2.

Les données expérimentales relatives aux propriétés magnétiques des complexes qui se forment peuvent servir de critère pour déterminer le type d'hybridation.

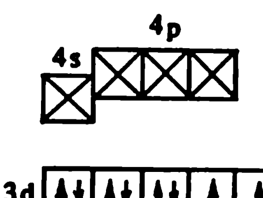
Exemple 5. L'ion $[NiCl_4]^{2-}$ est paramagnétique et l'ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$ est diamagnétique. Déterminer le type d'hybridation des OA de l'ion Ni^{2+} et la structure spatiale de chacun de ces ions complexes.

Réponse. L'ion Ni^{2+} a la configuration électronique . . . $3s^2 3p^6 3d^8$. Si l'on se réfère à la règle de Hund, les orbitales de valence sont peuplées d'électrons de la façon suivante:



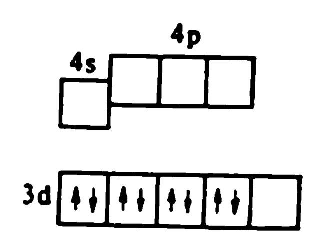
L'ion $[NiCl_4]^{2-}$ est paramagnétique, ce qui veut dire qu'il comporte des électrons non appariés. Alors, les orbitales acceptrices (on les a désignées par

☒) sont une orbitale $4s$ et trois orbitales $4p$ de l'ion Ni^{2+}:

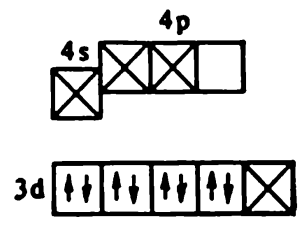


Ainsi, la formation de l'ion $[NiCl_4]^{2-}$ s'accompagne d'hybridation sp^3 des OA du nickel. La structure spatiale de cet ion est un tétraèdre.

L'ion diamagnétique $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ne possède pas d'électrons non appariés. Au cours de sa formation, il y a donc appariement des électrons célibataires de l'ion Ni^{2+}, une des orbitales $3d$ devenant vide:



Ici les orbitales acceptrices sont représentées par une orbitale $3d$, une orbitale $4s$ et deux orbitales $4p$:



L'hybridation des orbitales acceptrices (hybridation dsp^2) conduit à la structure carrée plane de l'ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Problèmes

743. Schématiser la répartition des électrons sur les orbitales d_ε et d_γ de l'atome central dans le complexe octaédrique $[Cr(CN)_6]^{3-}$. Indiquer les propriétés magnétiques de ce complexe.

744. Quelles propriétés magnétiques ont les ions: a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$?

745. Expliquer pourquoi les composés du cuivre (I) sont incolores, alors que ceux du cuivre (II) sont colorés.

746. Pour l'ion complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, le maximum d'absorption dans le visible correspond à la longueur d'onde 304 nm. Pour l'ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, ce maximum se situe à 365 nm. Calculer l'énergie d'éclatement du sous-niveau *d* dans ces ions complexes. Comment varie la force du champ de ligand quand on passe de NH_3 à H_2O?

747. Quelle couleur ont les composés du manganèse (III) en solution dans l'eau, étant donné que pour l'ion $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ $\Delta = 250{,}5\ kJ\cdot mol^{-1}$? A quelle longueur d'onde correspond le maximum d'absorption dans le visible pour cet ion?

748. Pour l'ion $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, $\Delta = 321{,}6\ kJ\cdot mol^{-1}$. Déterminer la coloration de cet ion et l'emplacement du maximum d'absorption.

749. Pourquoi les ions Ag^+ et Zn^{2+} sont-ils incolores?

750. De quel type est l'hybridation des OA de l'atome central dans l'ion $[FeF_6]^{4-}$, si la valeur du moment magnétique de cet ion témoigne de la présence de quatre électrons non couplés?

751. L'ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est paramagnétique. Déterminer le type d'hybridation des OA de l'ion Ni^{2+}.

752. L'ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ est diamagnétique. Quel type d'hybridation présentent les OA de l'ion Fe^{2+}?

753. Quelle est la structure spatiale de l'ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$? Quelles sont les propriétés magnétiques de cet ion?

754. Déterminer la structure spatiale de l'ion $[CoCl_4]^{2-}$ sachant que la valeur du moment magnétique de cet ion correspond à la présence de trois électrons non appariés.

755. L'ion $[AuCl_4]^-$ est diamagnétique. Déterminer sa structure spatiale.

756. L'ion $[Mn(CN)_6]^{4-}$ doit son paramagnétisme à un seul électron non apparié. Déterminer le type d'hybridation des OA de l'ion Mn^{2+}.

Questions pour l'autocontrôle

757. L'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ est coloré en vert et l'ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ en rouge. Indiquer la bonne relation entre les longueurs d'onde répondant aux maximums d'absorption de la lumière pour ces ions: a) $\lambda_{Cr} > \lambda_{Co}$; b) $\lambda_{Cr} = \lambda_{Co}$; c) $\lambda_{Cr} < \lambda_{Co}$.

758. Lesquels des ions énumérés sont incolores: a) $[CuCl_2]^-$; b) $[CuCl_4]^{2-}$; c) $[ZnCl_4]^{2-}$; d) $[FeCl_4]^-$; e) $[Cu(NH_3)_2]^+$; f) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$?

Parce que: 1° l'atome central de ces ions présente son degré d'oxydation supérieur; 2° l'atome central de ces ions ne présente pas son degré d'oxydation supérieur; 3° dans ces ions l'atome central a une couche 3*d* complète; 4° dans ces ions l'atome central a une couche 3*d* incomplète.

759. Lesquels des ions énumérés sont paramagnétiques: a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; c) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; d) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$; e) $[FeF_6]^{4-}$?

Parce que: 1° le ligand crée un champ fort et six électrons *d* remplissent trois orbitales du sous-niveau d_ε; 2° le ligand crée un champ faible et toutes les orbitales se remplissent en conformité avec la règle de Hund; 3° l'ion central comporte un nombre impair d'électrons.

760. Est-ce que la structure spatiale de l'ion diamagnétique $[NiCl_4]^{2-}$ et de l'ion paramagnétique $[PdCl_4]^{2-}$ est la même: a) oui; b) non?

Parce que: 1° la configuration électronique des orbitales de valence des deux ions centraux s'exprime par la même formule nd^8; 2° les liaisons σ sont formées par l'intervention des orbitales acceptrices non identiques de deux ions centraux confrontés.

CHAPITRE X

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX. ALLIAGES

A l'état liquide, la plupart des métaux se dissolvent l'un dans l'autre en formant un alliage liquide homogène. Quand cet alliage liquide cristallise, le comportement des différents métaux n'est pas le même. On peut dégager trois cas principaux:

1° L'alliage est un mélange mécanique des cristaux de chacun des composants.

2° L'alliage est une combinaison chimique issue de l'interaction des métaux alliés.

3° L'alliage est une phase homogène de composition variable dite solution solide.

Le plus souvent, on établit la nature d'un alliage en examinant son diagramme d'état (*diagramme de phase*) qui montre quelles phases peuvent exister dans des conditions données. Sur les diagrammes d'état, on trouve en ordonnées la température et en abscisses la composition de l'alliage.

Si deux métaux M et N, alliés l'un avec l'autre, ne forment aucune combinaison chimique, le diagramme d'état a, dans le cas géné-

ral, la forme représentée fig. 7. Le point *a* montre la température de fusion du métal M à l'état pur. Au fur et à mesure qu'on l'additionne de métal N, la température de fusion baisse d'abord, puis, si la teneur de l'alliage en métal N augmente toujours, cette température remonte jusqu'au point *b* qui est le point de fusion du métal N pur. La courbe *acb* montre que de tous les alliages formés par les métaux M et N, l'alliage dont la composition correspond au point *c* (dans notre cas cet alliage renferme 37 % du métal N et, donc, 63 % du métal M) a la moindre température de fusion. L'alliage ayant le point de fusion le plus bas est dit *eutectique*.

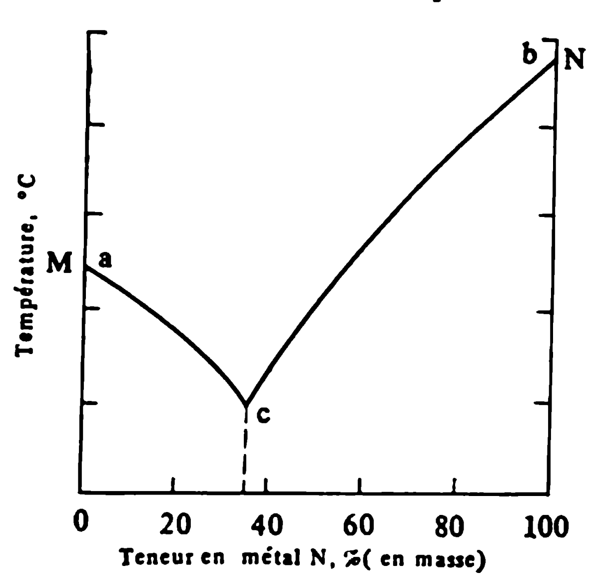


Fig. 7. Diagramme d'état d'un système de deux métaux ne formant pas de combinaisons chimiques ni de solutions solides

En refroidissant un alliage liquide dont la composition n'est pas eutectique, on y voit précipiter, sous forme de phase solide, le métal dont la proportion est supérieure à celle qui est la sienne dans le mélange eutectique. Ainsi, si on refroidit un alliage comportant 70 % de métal N, on verra tout d'abord précipiter ce métal. Au fur et à mesure de sa précipitation, la température de cristallisation baissera, alors que la composition de la partie liquide de l'alliage s'approchera progressivement de l'eutectique. Dès que la composition de la partie liquide de l'alliage devient eutectique et que la température atteint le point d'eutexie, toute la partie liquide de l'alliage se solidifie en formant un mélange de cristaux fins de deux métaux.

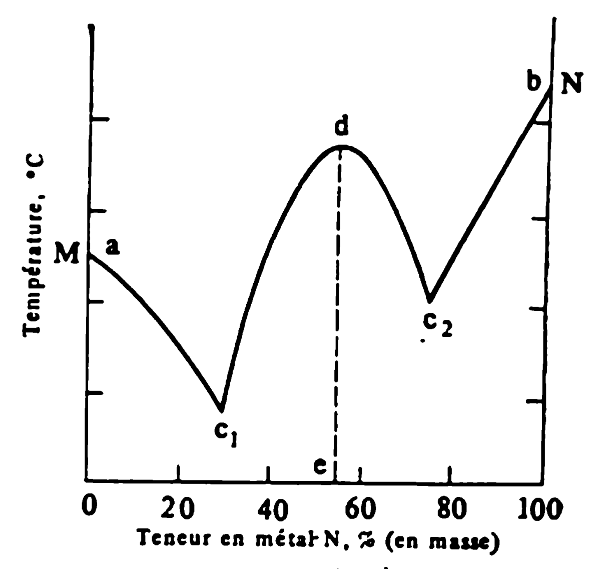


Fig. 8. Diagramme d'état d'un système de deux métaux formant une seule combinaison chimique

Si les métaux alliés forment entre eux une combinaison chimique, le diagramme d'état a le caractère montré sur la figure 8. Ici on trouve deux points eutecti-

ques: c_1 et c_2. Le maximum (point *d*) correspond à la température de fusion de la combinaison chimique formée par les métaux M et N, le point *e* en abscisses indiquant sa composition.

Ainsi, le diagramme d'état d'un système à combinaison chimique serait, pour ainsi dire, composé de deux diagrammes du type précédent. Si les constituants forment entre eux deux ou plusieurs combinaisons chimiques, le diagramme d'état « inclut » trois, quatre, etc., diagrammes du premier type.

La figure 9 présente à titre d'exemple le diagramme d'état élémentaire d'un alliage dont les constituants forment des solutions

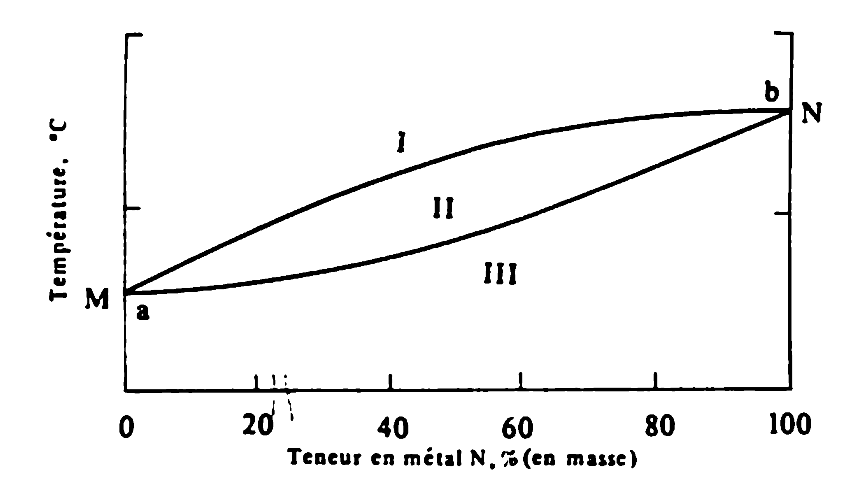


Fig. 9. Diagramme d'état d'un système de deux métaux formant une série continue de solutions solides

solides (cas de la solubilité mutuelle illimitée). Les points *a* et *b* représentent les températures de fusion des métaux purs. L'allure des courbes de fusion (courbe inférieure) et de solidification (courbe supérieure) est déterminée par le fait que les cristaux précipitant au cours du refroidissement du bain fondu renferment les deux constituants. Le domaine *I* du diagramme est celui des métaux en fusion, le domaine *II* répond à la coexistence de la phase liquide et de cristaux de la solution solide, le domaine *III* est la solution solide.

Les diagrammes d'état permettent de résoudre toute une série de problèmes relatifs à la nature des alliages: établir leur composition, la composition et le nombre des composés que forment entre eux les métaux alliés, la composition du mélange eutectique et ainsi de suite.

Exemple 1. On a 400 g d'alliage étain-plomb comportant (en masse) 30 % d'étain et 70 % de plomb. Lequel de ces deux métaux et en quelle quantité se trouve dans l'alliage sous forme de cristaux disséminés dans l'eutectique, étant donné que ce dernier contient 64 % (en masse) d'étain et 36 % (en masse) de plomb?

Réponse. Calculons la masse de chaque métal dans 400 g d'alliage:

$$400 \cdot 0,30 = 120 \text{ g (d'étain)}$$

$$400 \cdot 0,70 = 280 \text{ g (de plomb)}$$

Le pourcentage de l'étain dans l'alliage étant inférieur à sa proportion dans l'eutectique, il est évident que tout l'étain présent fait partie de l'eutectique. En partant de là, on détermine la masse de l'eutectique:

$$120 : x = 64 : 100$$

$$x = 120 \cdot 100/64 = 187,5 \text{ g}$$

Tout le reste de l'alliage est constitué par les cristaux de plomb disséminés dans l'eutectique. Leur masse est la suivante: 400 — 187,5 = 212,5 g.

Exemple 2. En alliant l'étain avec le magnésium, on obtient le composé intermétallique Mg_2Sn. En quelles proportions faut-il fusionner ces deux métaux, si l'on veut obtenir un alliage renfermant 20 % (en masse) du magnésium libre?

Réponse. On détermine les pourcentages en masse du magnésium et de l'étain dans Mg_2Sn. On trouve qu'il y a 28,7 % de magnésium et 71,3 % d'étain.

Selon les données du problème, 100 g d'alliage doivent comporter 20 g de magnésium et 80 g de Mg_2Sn. On calcule la masse de chaque métal entrant dans la composition de 80 g de Mg_2Sn:

$$80 \cdot 0,287 = 23 \text{ g de Mg}$$

$$80 \cdot 0,713 = 57 \text{ g de Sn}$$

Pour préparer 100 g d'alliage en question, il faut donc prendre, pour 57 g d'étain, 23 + 20 = 43 g de magnésium ou, dit autrement, l'étain et le magnésium seront pris dans le rapport de 57 à 43.

Problèmes

761. A quoi est due la communauté des propriétés physiques des métaux? Caractériser ces propriétés.

762. Expliquer, en partant de la méthode OM, les caractères particuliers de la structure des métaux à l'état cristallin.

763. Indiquer les procédés les plus importants d'extraction des métaux de leurs minerais.

764. En se référant au *Tableau 5* de l'*Annexe*, indiquer, parmi les réactions ci-après, celle qui est possible dans les conditions normales:

$$WO_3(c) + 3CO(g) = W(c) + 3CO_2(g)$$

$$WO_3(c) + 3C \text{ (graphite)} = W(c) + 3CO(g)$$

$$WO_3(c) + 3Ca(c) = W(c) + 3CaO(c)$$

765. Peut-on préparer du titane métallique par la réaction

$$TiCl_4(l) + 2Mg(c) = Ti(c) + 2MgCl_2(c)$$

Calculer ΔG°_{298} à l'appui de la réponse.

766. En se servant du diagramme de fusion du système Cd-Bi (fig. 10), indiquer lequel des métaux et à quelle température précipi-

tera le premier lors du refroidissement des alliages liquides contenant: a) 20 % de Bi; b) 60 % de Bi: c) 70 % de Bi.

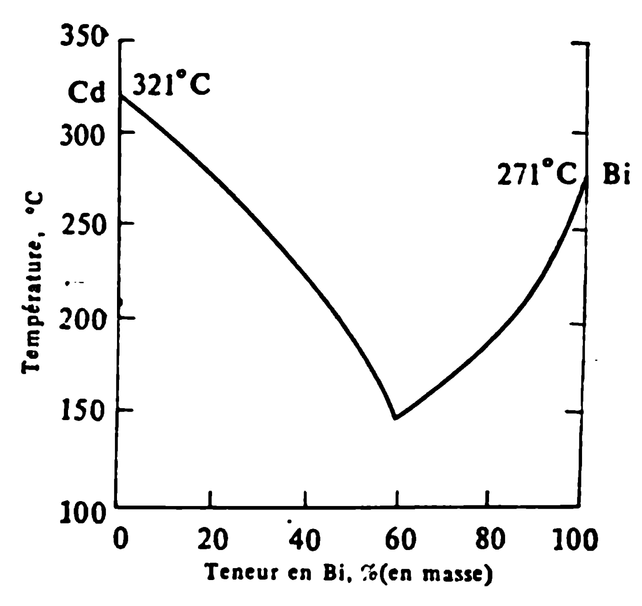


Fig. 10. Diagramme d'état du système Cd-Bi

767. Déterminer le métal qui précipitera au cours du refroidissement de l'alliage liquide cuivre-aluminium renfermant 25 % (en

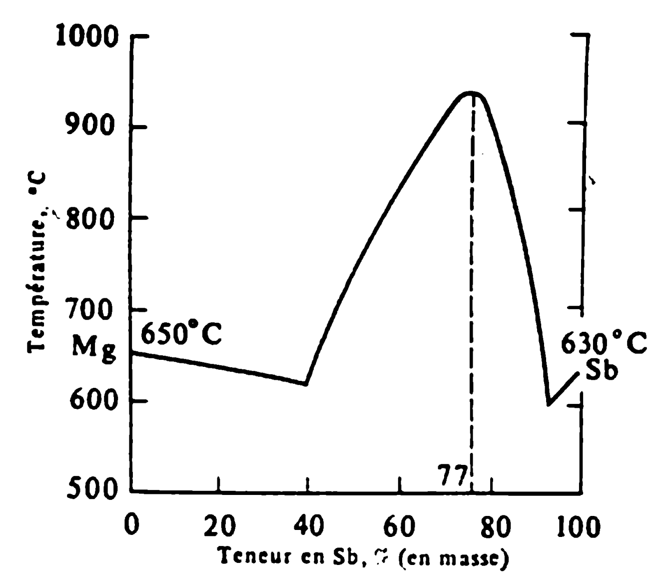


Fig. 11. Diagramme d'état du système Mg-Sb

masse) de cuivre, étant donné que le mélange eutectique contient 32,5 % (en masse) de cuivre? Quelle masse de ce métal peut-on isoler de 200 g d'alliage?

768. Un alliage de l'étain avec le plomb contient 73 % (en masse) d'étain. Trouver la masse de l'eutectique dans 1 kg d'alliage so-

lide, étant donné que l'eutectique comporte 64 % (en masse) d'étain.

769. La monnaie d'argent est usuellement fabriquée en un alliage qui renferme les masses égales de cuivre et d'argent. Combien de grammes de cuivre trouve-t-on dans 200 g de cet alliage sous forme de cristaux disséminés dans l'eutectique, si ce dernier contient 28 % (en masse) de cuivre?

770. Etablir la formule du composé intermétallique que forment le magnésium et l'antimoine d'après la courbe de fusibilité du sys-

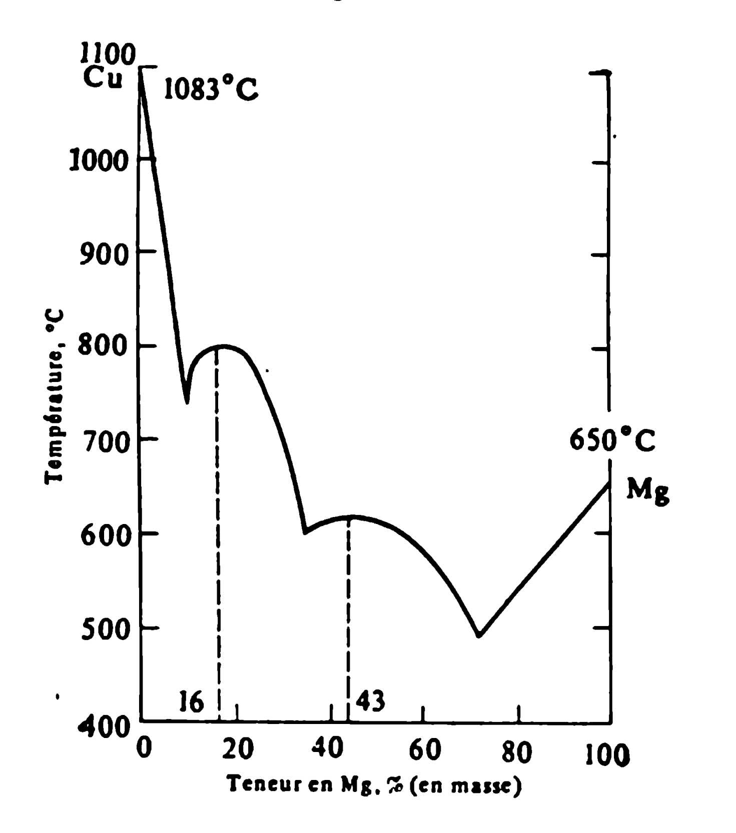


Fig. 12. Diagramme d'état du système Cu-Mg

tème Mg-Sb (fig. 11). Quelle composition a la phase solide qui précipite la première, si on laisse refroidir l'alliage liquide à 60 % (en masse) d'antimoine? Comment se présente l'alliage solidifié?

771. D'après la courbe de fusibilité du système Cu-Mg (fig. 12) trouver les formules des composés intermétalliques que ces métaux forment entre eux.

772. En alliant le magnésium avec le plomb, on voit se former un composé intermétallique à 81 % (en masse) de plomb. Etablir la formule du composé et calculer sa masse en grammes que contient 1 kg d'alliage constitué de masses égales de magnésium et de plomb.

CHAPITRE XI

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS. PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMBINAISONS

1. Généralités

773. D'après quel principe les éléments sont-ils réunis en groupes et en sous-groupes?

774. Pourquoi le manganèse, qui est un élément du groupe VII, présente-t-il un caractère plutôt métallique, alors que les halogènes, qui appartiennent au même groupe, sont-ils des non-métaux francs? En répondant à cette question, appuyez-vous sur la structure des atomes des éléments mentionnés.

775. Comment varient les valences possibles et les coordinences des éléments des sous-groupes principaux lorsque la charge nucléaire de leur atomes augmente? Considérer à titre d'exemple les éléments du groupe VI. Ecrire les formules des acides sulfurique, sélénique et tellurique.

776. Comment change la stabilité des oxydes et des hydroxydes supérieurs dans les sous-groupes principaux et secondaires quand la charge nucléaire des atomes des éléments augmente? Fournir des exemples à l'appui de votre réponse.

777. Comment expliquer le fait que les propriétés des éléments de la deuxième période diffèrent sensiblement de celles de leurs analogues électroniques dans les périodes suivantes?

778. Par quoi se manifestent les analogies diagonales entre les éléments? Quelles en sont les raisons? Confronter les propriétés du béryllium, du magnésium et de l'alluminium.

779. Indiquer les lois générales régissant les variations des propriétés physiques et chimiques des corps simples formés par les éléments des sous-groupes principaux de la classification périodique des éléments: a) dans la période; b) dans le groupe.

780. Comment varient les propriétés acidobasiques et oxydoréductrices des oxydes et des hydroxydes supérieurs des éléments parallèlement à l'accroissement de leur charge nucléaire: a) dans la période; b) dans le groupe?

781. Comment expliquer l'analogie des propriétés chimiques des lanthanides?

782. A quel élément ressemble le plus le molybdène d'après ses propriétés: au sélénium ou au chrome? Comment l'expliquer?

783. En partant de la situation des éléments dans la classification périodique, déterminer: a) chez lequel de deux hydroxydes, $Sn(OH)_2$ ou $Pb(OH)_2$, le caractère basique est le mieux prononcé; b) lequel de deux sels est plus hydrolysable: le stannate de sodium ou le plom-

bate de sodium ; c) lequel de deux oxydes est un oxydant plus fort: SnO_2 ou PbO_2.

784. Quelles sont les propriétés chimiques de l'élément artificiellement obtenu de numéro atomique 87 ? Avec quel élément de la classification périodique a-t-il le plus d'analogies?

2. Hydrogène

785. Décrire les atomes de protium, de deutérium et de tritium. En quoi consiste la différence entre ces atomes? Quels isotopes de l'hydrogène sont-ils stables?

786. En se fondant sur la structure de l'atome d'hydrogène: a) indiquer les états de valence et les degrés d'oxydations possibles de l'hydrogène ; b) décrire la structure de la molécule H_2 en recourant aux méthodes LV et OM ; c) justifier l'impossibilité de la formation de la molécule H_3.

787. Pourquoi les liaisons hydrogène ne se forment-elles pas entre les molécules d'hydrogène et les molécules d'oxygène ?

788. Sous forme de quels ions l'hydrogène peut-il faire partie d'un composé chimique ?

789. Pourquoi, dans la classification périodique des éléments, l'hydrogène est-il placé aussi bien dans le groupe I que dans le groupe VII ?

790. Comment prépare-t-on l'hydrogène dans l'industrie et en laboratoire ? Ecrire les équations des réactions.

791. Peut-on utiliser comme électrolytes pour la préparation électrolytique de l'hydrogène les solutions aqueuses de H_2SO_4, K_2SO_4, KCl, $CuSO_4$, NaOH ? Donner une réponse argumentée.

792. Un des procédés de fabrication d'hydrogène est basé sur la réaction réversible

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

Dans quelles conditions faut-il effectuer ce processus pour que la réaction se poursuive jusqu'à l'oxydation pratiquement complète du fer ?

793. Est-il possible d'assécher l'hydrogène avec de l'acide sulfurique concentré ?

794. Comment distinguer l'hydrogène de l'oxygène, du dioxyde de carbone, de l'azote ?

795. Comment s'assurer de la pureté de l'hydrogène préparé en laboratoire ?

796. Indiquer les différences des propriétés de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire. Est-ce que leurs chaleurs de combustion sont les mêmes? Donner une réponse argumentée.

797. Caractériser les propriétés oxydoréductrices des molécules d'hydrogène et des ions hydrogène. Donner des exemples de réactions.

798. Comment prépare-t-on les hydrures métalliques? Etablir les équations des réactions: a) de préparation de l'hydrure de calcium; b) de son interaction avec l'eau.

799. Parfois, pour gonfler les aérostats, on utilise la réaction de l'hydrure de calcium sur l'eau. Combien de kilogrammes de CaH_2 faudrait-il pour gonfler un ballon de 500 m^3 (en supposant que les conditions sont normales)? Combien de zinc et d'acide sulfurique faudrait-il dans ce cas?

800. Pourquoi l'hydrogène et l'oxygène n'entrent-ils pas en réaction à la température ordinaire, alors qu'à 700 °C la réaction est pratiquement instantanée?

801. Indiquer les procédés de préparation du peroxyde d'hydrogène. Ecrire les équations des réactions.

802. Peut-on obtenir H_2O_2 par interaction directe hydrogène-oxygène? Donner une réponse argumentée.

803. Décrire la structure de la molécule H_2O_2. Pourquoi est-elle polaire?

804. Ecrire l'équation de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. A quel type des réactions d'oxydoréduction appartient-elle?

805. 150 g de solution de H_2O_2 ont été additionnés d'un peu de dioxyde de manganèse. L'oxygène dégagé a occupé un volume de 10^{-3} m^3 dans les conditions normales. Calculer le pourcentage en masse de H_2O_2 dans la solution de départ.

806. Ecrire l'équation iono-moléculaire de l'hydrolyse de Na_2O_2. Est-ce que la solution de Na_2O_2 garde sa qualité d'agent de blanchiment, si on l'a fait bouillir?

807. Compléter les équations

a) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$

c) $KI + H_2O_2 + H_2SO_4$

d) $H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Hg +$

e) $AgNO_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$

Questions pour l'autocontrôle

808. Lesquels des ions et des molécules énumérés ne peuvent exister: a) H_2^{2+}; b) H_2^+; c) H_2; d) H_2^-; e) H_2^{2-}?

Parce que: 1° la multiplicité de la liaison est nulle: 2° le principe de Pauli se trouve enfreint; 3° la multiplicité de la liaison est inférieure à l'unité.

809. Lesquels des atomes, ions et molécules énumérés sont diamagnétiques: a) H; b) H_2; c) H_2^+; d) H_2^-?

Parce que: 1° la particule ne porte pas de charge; 2° la particule

est chargée ; 3° le spin résultant des électrons est nul ; 4° le spin électronique résultant n'est pas nul.

810. A la température ordinaire, l'air détonant : a) est-il en équilibre chimique ; b) n'est-il pas en équilibre chimique ?

Parce que : 1° la vitesse de réaction est-il nulle ; 2° la réaction se produit, si l'on introduit un catalyseur.

811. En partant des valeurs indiquées des potentiels d'électrode

$$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^- \qquad \varphi^0 = -2{,}23V$$
$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \qquad \varphi^0 = -0{,}41V \quad (\text{à pH} = 7)$$

établir si l'ion hydrure peut exister en solution aqueuse : a) oui ; b) non.

3. Halogènes

812. En considérant la structure des atomes d'halogènes, indiquer les états de valence caractéristiques de fluor, chlore, brome et iode. Quels degrés d'oxydation ont les halogènes dans leurs composés ?

813. Donner une caractéristique comparative des atomes d'halogènes en indiquant a) le caractère de la variation des premiers potentiels d'ionisation ; b) le caractère de l'énergie d'affinité électronique.

814. Confronter les propriétés des corps simples formés par les halogènes en indiquant le caractère de la variation : a) des enthalpies standards de dissociation des molécules X_2 ; b) de l'état d'agrégation des corps simples à température et pression normales ; c) des propriétés d'oxydoréduction. Quelles causes sont-elles à l'origine de ces variations ?

815. Pour fluor, chlore, brome et iode, l'énergie de la dissociation des molécules suivant le schéma $X_2 \rightleftharpoons 2X$ vaut respectivement 155, 243, 190 et 149 kJ/mol. Pourquoi la molécule de chlore est-elle la plus stable ?

816. Etablir le schéma de la réaction en chaîne entre le chlore et l'hydrogène. Quel rôle y joue l'éclairage ? Est-ce que la fréquence de la lumière y est pour quelque chose ?

817. Ecrire les équations des réactions d'interaction des halogènes avec l'eau et les solutions alcalines (à froid et à chaud).

818. Donner des exemples de réactions possibles entre halogènes. Indiquer les degrés d'oxydation des halogènes dans les produits des réactions.

819. A 300 °C, le taux de dissociation thermique de HI vaut 20 %. Quelles sont, à cette température, les concentrations équilibrées de H_2 et I_2 dans le système $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, étant donné que la concentration équilibrée de HI est égale à 0,96 mol/l ?

820. Confronter les propriétés des halogénures d'hydrogène, en indiquant la nature de la variation : a) des températures d'ébullition

et de fusion ; b) de la stabilité thermique ; c) des propriétés réductrices. Expliquer les régularités observées.

821. Indiquer les procédés de préparation des halogénures d'hydrogène. Pourquoi n'est-il pas possible d'obtenir HI par les procédés utilisés pour fabriquer HCl ?

822. Quels matériaux utilise-t-on pour les appareils servant à préparer le fluorure d'hydrogène ?

823. Dans quels récipients conserve-t-on la solution de fluorure d'hydrogène ?

824. Quelle réaction présente le milieu dans les solutions aqueuses de fluorure de sodium, de fluorure d'ammonium, de fluorure de silicium ?

825. Existe-t-il des réactions où les halogénures d'hydrogène se comporteraient en oxydant ? Donner une réponse argumentée.

826. Par l'action de quels halogènes peut-on isoler le brome libre de sa solution : a) du bromure de potassium ; d) du bromate de potassium ? Donner une réponse argumentée en se référant au *Tableau 9* de l'*Annexe*.

827. Comment varient dans la série $HOCl$-$HClO_2$-$HClO_3$-$HClO_4$: a) la stabilité ; b) les propriétés oxydantes ; c) les propriétés acides ?

828. Comment varient les propriétés acides et oxydoréductrices dans la série HOCl-HOBr-HOI ?

829. Pourquoi, de tous les halogènes, l'iode est-il le seul à former des oxoacides polybasiques ? Indiquer le type d'hybridation des OA des halogènes dans leurs acides oxygénés supérieurs.

830. Comment obtenir HIO_3 à partir de l'iode libre, du dioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique ? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

831. Déterminer la quantité de sel de Berthollet que l'on peut tirer de 168 g d'hydroxyde de potassium.

832. Comment préparer du chlorure de chaux à partir de carbonate de calcium, chlorure de sodium et eau ? Ecrire les équations des processus qu'il est nécessaire d'opérer dans ce but. Quels produits secondaires obtient-on dans ce cas ?

833. Justifier l'impossibilité de la préparation des oxydes de chlore par réaction directe entre le chlore et l'oxygène.

834. Indiquer les procédés de laboratoire et industriel d'obtention du chlorate de potassium.

835. Compléter les équations

a) $F_2 + NaOH \rightarrow$
b) $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2SO \rightarrow$
c) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$
d) $HClO_3 + HCl \rightarrow$
e) $NaCl + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
f) $NaCrO_2 + Br_2 \rightarrow NaOH \rightarrow$
g) $Ca(OH)_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
h) $KI + H_2SO_4$ (conc.) $\rightarrow$
i) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
j) $BrCl_5 + H_2O \rightarrow$
k) $I_2 + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$
l) $KBr + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

Questions pour l'autocontrôle

836. Lesquelles des réactions ci-après sont utilisables en vue de préparer des composés oxygénés d'halogènes?

a) $Cl_2 + 2O_2 = 2ClO_2$

b) $F_2 + {}^1/_2O_2 = OF_2$

c) $3Cl_2 + 10HNO_3 = 6HClO_3 + 10NO + 2H_2O$

d) $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

Pour répondre, servez-vous des données figurant dans les *Tableaux 5* et *9* de l'*Annexe*.

837. Sur lesquels des corps énumérés agit HBr: a) $Ca(OH)_2$; b) PCl_3; c) H_2SO_4 (concentré); d) KI; e) Mg; f) $KClO_3$?

Dans ces réactions, HBr se comporte en a) acide; b) base; c) oxydant; d) réducteur.

4. Eléments de la famille de l'oxygène

834. En partant de la structure de l'atome d'oxygène, indiquer ses états de valence possibles. Quels degrés d'oxydation manifeste l'oxygène dans ses composés?

839. Comment prépare-t-on l'oxygène dans l'industrie et dans les laboratoires? Quels sont les plus importants domaines de son application?

840. Caractériser l'oxygène moléculaire O_2 en indiquant a) ses propriétés chimiques; b) sa structure moléculaire selon la méthode OM; c) les propriétés magnétiques de la molécule. Avec quels corps simples l'oxygène ne réagit-il pas directement?

841. Décrire la structure électronique de la molécule O_3. Comparer l'activité chimique de l'ozone avec celle de l'oxygène moléculaire O_2. Comment préparer l'ozone à partir de l'oxygène moléculaire?

842. Est-il possible d'effectuer, à la température ordinaire, la réaction d'interaction de l'oxygène avec a) l'hydrogène; b) l'azote? Justifiez votre réponse en vous référant au *Tableau 5* de l'*Annexe*.

843. Après avoir soumis à l'ozonation à température constante un certain volume d'oxygène, on a constaté que le volume du gaz (ramené à la pression initiale) avait diminué de 500 ml. Quel est le volume occupé par l'ozone obtenu? Quelle quantité de chaleur a été consommée lors de sa formation, si l'on sait que $\Delta H^\circ_{form} = 144,2$ kJ/mol pour l'ozone?

844. En considérant la structure des atomes de soufre, de sélénium et de tellure, indiquer les états de valence et les degrés d'oxydation caractéristiques de ces éléments. Quelles sont les formules de leurs hydroxydes supérieurs? Expliquez votre réponse.

845. Donner une caractéristique comparative des composés hydrogénés des éléments du sous-groupe principal du groupe VI en indiquant et en expliquant le caractère de la variation : a) de la stabilité thermique; b) des températures de fusion et d'ébullition; c) des propriétés acidobasiques et oxydoréductrices. Lesquels de ces composés sont préparables par action de l'hydrogène sur le corps simple correspondant ?

846. Lequel de deux corps est plus facile à oxyder : le sulfure de sodium ou le tellurure de sodium ? Donner une réponse argumentée.

847. Confronter les propriétés des acides sulfureux, sélénieux et tellureux en indiquant la variation a) de la stabilité ; b) des propriétés acides ; c) des propriétés oxydoréductrices. Illustrez votre réponse à l'aide de quelques réactions.

848. Lequel des éléments du groupe VI forme un acide hexabasique ? Ecrire sa formule. Pourquoi les autres éléments de ce groupe ne forment-ils pas de tels acides ?

849. Comment et pourquoi varient les propriétés acides dans la série acide sulfurique-acide sélénique-acide tellurique ? Comment changent les propriétés oxydantes dans cette même série ?

850. Indiquer les processus qui se succèdent lorsqu'on ajoute graduellement un alcali à une solution saturée de sulfure d'hydrogène. Ecrire les équations iono-moléculaires de ces réactions.

851. Expliquer pourquoi le sulfure d'hydrogène ne fait pas précipiter le sulfure de manganèse, alors que le sulfure de cuivre précipite en sa présence. Est-il possible de faire précipiter le sulfure de manganèse à partir de la solution aqueuse d'un sel de manganèse ?

852. Indiquer le procédé de laboratoire utilisé pour préparer le sulfure d'hydrogène. Comment peut-on obtenir le séléniure d'hydrogène et le tellurure d'hydrogène ?

853. Quels composés hydrogénés forme le soufre ? Comment les prépare-t-on ? Quelle est leur structure ? Quels degrés d'oxydation présente le soufre dans ces combinaisons ?

854. Comparer l'action de Sb_2S_3 sur les solutions de $(NH_4)_2S$ et de $(NH_4)_2S_2$.

855. Pourquoi le sulfure de zinc est-il soluble dans l'acide chlorhydrique, alors que le sulfure de cuivre ne l'est-il pas ? Dans quel acide peut-on dissoudre le sulfure de cuivre ?

856. Quels sont les produits de la réaction du chlorure de fer (III) sur a) le sulfure d'hydrogène ; b) le sulfure d'ammonium ?

857. Expliquer pourquoi ZnS et PbS sont préparables par une réaction d'échange en solution aqueuse, tandis que Al_2S_3 et Cr_2S_3 ne le sont pas. Indiquer le procédé de préparation de Al_2S_3 et Cr_2S_3.

858. Quelle réaction présente le milieu dans les solutions de a) Na_2S ; b) $(NH_4)_2S$; c) NaHS ?

859. Quelles propriétés manifeste le sulfure d'hydrogène dans la réaction avec les solutions aqueuses de $KMnO_4$, H_2O_2, NaOH ?

860. Compléter les équations

a) $S + NaOH \xrightarrow{\text{fusion}}$ d) $FeCl_3 + H_2S \rightarrow$

b) $H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow$ e) $FeCl_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$

c) $H_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$ f) $H_2S + H_2SO_4$ (concentré) $\rightarrow$

861. Citer à titre d'exemple quelques réactions de préparation de SO_2 qui a) s'accompagnent d'une variation du degré d'oxydation du soufre ; b) ne s'accompagnent d'aucune modification du degré d'oxydation du soufre.

862. Quelle est la réaction du milieu dans les solutions de Na_2SO_3 et de $NaHSO_3$? Calculer le pH de la solution 0,001 *M* de Na_2SO_3.

863. Caractériser les propriétés oxydoréductrices du dioxyde de soufre et de l'acide sulfureux. Citez des exemples à l'appui de votre réponse.

864. Compléter les équations

a) $H_2S + SO_2 \rightarrow$ c) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$

b) $H_2SO_3 + I_2 \rightarrow$ d) $HIO_3 + H_2SO_3 \rightarrow$

Indiquer les propriétés que manifestent dans ces réactions le dioxyde de soufre et l'acide sulfureux.

865. Lesquels des desséchants énumérés peuvent servir à déshumidifier SO_2: H_2SO_4 (concentré), KOH (c) ; P_2O_5 (c) ; K_2CO_3 (c)?

866. Combien de litres de SO_2 pris dans les conditions normales faut-il faire passer à travers une solution de $HClO_3$ pour réduire 16,9 g de cet acide en HCl ?

867. Quel caractère, oxydant ou réducteur, possède l'acide sulfureux lorsqu'il agit sur a) le magnésium ; b) le sulfure d'hydrogène ; c) l'iode. Lequel de ses ions est responsable de ce caractère dans chacun des cas énumérés ?

868. On a fait passer 448 ml de SO_2 (dans les conditions normales) à travers 100 ml de solution 0,2 *N* de NaOH. Quel est le sel qui en est issu ? Trouver sa masse.

869. Ecrire les équations des réactions du thiosulfate de sodium sur a) le chlore (pour un déficit et pour un excès de chlore) ; b) l'iode.

870. Ecrire l'équation de la réaction de préparation du thiosulfate de sodium. Quel degré d'oxydation a le soufre dans ce composé ? L'ion thiosulfate est-il oxydant ou réducteur ? Citer des exemples de réactions.

871. Etablir les équations des réactions : a) de H_2SO_4 concentré sur le magnésium et sur l'argent ; b) de H_2SO_4 dilué sur le fer.

872. Combien de grammes d'acide sulfurique faut-il prendre pour dissoudre 50 g de mercure ? Combien en seront consommés pour oxyder le mercure ? Est-il possible de dissoudre le mercure dans de l'acide sulfurique dilué ?

873. Est-ce qu'il faut prendre la même quantité d'acide sulfurique pour dissoudre 40 g de nickel, s'il s'agit, dans un des cas, de l'acide concentré et, dans l'autre, de l'acide dilué? Quelle masse d'acide sulfurique oxydera le nickel dans chacun de ces deux cas?

874. L'oléum est transporté dans des citernes en fer. Peut-on les remplacer par des citernes en plomb? Pourquoi l'oléum ne dissout-il pas le fer?

875. Quelles propriétés distinguent le sulfite de sodium du thiosulfate de sodium? Ecrire les équations des réactions.

Questions pour l'autocontrôle

876. Indiquer les corps dont les concentrations considérables dans l'air sont incompatibles avec la présence de l'ozone: a) SO_2; b) HF; c) H_2S; d) CO_2; e) N_2.

877. Quelle relation existe entre les pH des solutions isomolaires de sulfure (pH_1), de séléniure (pH_2) et de tellurure (pH_3) de sodium: a) $pH_1 < pH_2 < pH_3$; b) $pH_1 = pH_2 = pH_3$; c) $pH_1 > pH_2 > pH_3$?

878. Lesquels des sulfures énumérés, mis en solution dans l'eau, ne sont pas précipitables par le sulfure d'hydrogène: a) CuS; b) CdS; c) FeS; d) Fe_2S_3; e) MnS; f) HgS; f) PbS; g) Cr_2S_3; h) CaS?

Parce que dans ces cas: 1° le produit de solubilité du sulfure n'est pas atteint, 2° il y a hydrolyse complète du sulfure formé; 3° l'ion sulfure réduit le cation.

879. Lesquels des composés énumérés ont réagi sur le thiosulfate de sodium: a) HCl; b) NaCl; c) NaI; d) I_2; e) $KMnO_4$, étant donné qu'il y a eu: 1° décoloration de la substance de départ; 2° précipitation; 3° dégagement d'un gaz?

880. Quelle réaction du milieu présente la solution de sulfure d'ammonium: a) acide; b) neutre; c) basique?

Parce que 1° le cation et l'anion du sel sont également hydrolysables; 2° l'anion s'hydrolyse dans une mesure plus considérable; 3° la constante de dissociation de l'hydroxyde d'ammonium est supérieure à celle de l'ion hydrosulfure.

881. Sur lesquels des corps énumérés l'acide sulfurique concentré réagit-il: a) CO_2; b) HCl; c) P; d) $BaCl_2$; e) $Ba(OH)_2$; f) Hg; g) Pt; h) HI; i) NH_3?

Dans ces réactions, l'acide sulfurique manifeste: 1° son caractère acide; 2° son caractère oxydant; 3° ne manifeste aucun de ces caractère.

5. Eléments de la famille de l'azote

882. Confronter les caractéristiques des atomes des éléments de la famille de l'azote en indiquant a) les configurations électroniques; b) les états de valence possibles; c) les degrés d'oxydation les plus caractéristiques.

883. Décrire la structure électronique de NH_3, NH_4^+, N_2O, HN_3, HNO_3. Quel degré d'oxydation a l'azote dans chacun de ces composés ?

884. Donner des exemples de composés de l'azote dont la molécule comporte des liaisons donneur-accepteur.

885. Décrire la structure électronique de la molécule N_2 à l'aide des méthodes LV et OM.

886. Indiquer quelques réactions où l'azote se comporte en oxydant et une réaction où il est réducteur.

887. Les solubilités de NH_4Cl et de $NaNO_2$ à 20 °C valent respectivement 37,2 et 82,9 g dans 100 g d'eau. Combien de grammes de solutions saturées de ces deux sels faut-il réunir, si l'on veut obtenir par chauffage 24 l d'azote (20 °C, pression atmosphérique normale) ?

888. Quelles combinaisons de l'azote sont-elles préparables par fixation directe de l'azote de l'air ? Citer les réactions correspondantes en indiquant les conditions de leur déroulement.

889. Combien de tonnes de cyanamide de calcium peut-on tirer de 3600 m³ d'azote (20 °C, pression atmosphérique normale) par l'action du carbure de calcium, si les pertes d'azote s'élèvent à 40 % ?

890. Citer quelques réactions d'addition, de substitution à l'hydrogène et d'oxydation caractéristiques de l'azote.

891. Quel volume d'ammoniac (dans les conditions normales) peut-on obtenir en faisant agir 2 l de solution 0,5 *N* d'un alcali sur un sel d'ammonium ?

892. Est-il possible d'assécher l'ammoniac gazeux à l'aide de H_2SO_4 ou de P_2O_5 ? Donner une réponse argumentée.

893. Ecrire les équations de la décomposition thermique des sels suivants : $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, NH_4NO_2.

894. La décomposition du nitrate d'ammonium est possible suivant deux voies :

$$NH_4NO_3(c) = N_2O(g) + 2H_2O(g)$$
$$NH_4NO_3(c) = N_2(g) + {}^1/_2O_2(g) + 2H_2O(g)$$

Laquelle de ces deux réactions est la plus probable et laquelle est la plus exothermique à 25 °C ? Confirmer la réponse par le calcul de ΔG°_{298} et de ΔH°_{298}. Comment variera la probabilité de ces réactions, si on élève la température ?

895. Quelles propriétés possèdent l'azoture d'hydrogène (acide azothydrique) et ses sels ? Peut-on préparer HN_3 par interaction directe entre l'azote et l'hydrogène ? Donner une réponse argumentée.

896. Compléter les équations et indiquer la fonction de HN_3 (acide, oxydante, réductrice) dans chacune des réactions

a) $HN_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 + MnSO_4 +$

b) $HN_3 + HI \rightarrow N_2 + NH_4I + I_2$

c) $HN_3 + Cu \rightarrow Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$

d) $HN_3 + NaOH \rightarrow$

897. Calculer le pH de la solution 0,1 *N* de NaN_3 et le degré d'hydrolyse du sel.

898. Compléter les équations

a) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 +$

b) $N_2H_4 + HgCl_2 \rightarrow N_2 + Hg_2Cl_2 +$

Quel rôle joue l'hydrazine dans ces réactions?

899. Caractériser les propriétés oxydoréductrices de l'hydroxylamine et de ses sels. Citer quelques réactions correspondantes.

900. Indiquer les procédés d'obtention des oxydes d'azote. Pourquoi seul l'oxyde d'azote (II) est-il préparable par synthèse directe à partir de N_2 et O_2? Pourquoi un rendement sensible en NO lors de la réaction entre N_2 et O_2 n'est-il observé qu'à températures élevées?

901. Décrire la structure électronique de la molécule NO en appliquant la méthode OM.

902. Décrire les propriétés chimiques de N_2O et de NO. A quelle classe des oxydes appartiennent ces composés?

903. Quelle nature a le gaz brun qui se dégage au cours de l'action de l'acide nitrique concentré sur un métal? De quelle molécules est-il constitué? Pourquoi sa coloration s'intensifie-t-elle quand on élève la température, et pourquoi s'estompe-t-elle quand la température baisse? Est-ce que ce gaz obéit à la loi de Boyle-Mariotte si on le comprime à température constante? Ecrire les équations des réactions qui se produisent lors de la dissolution de ce gaz dans l'eau et dans une solution alcaline.

904. Pourquoi la molécule NO_2 se dimérise-t-elle aisément, alors que ce processus n'est-il pas caractéristique de SO_2?

905. Quelle réaction du milieu ont les solutions de $NaNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_2$, NH_4NO_2? Lesquels de ces sels réagissent, dans une solution acidulée à l'acide sulfurique, sur a) l'iodure de potassium; b) le permanganate de potassium? Ecrire les équations des réactions qui se déroulent.

906. Ecrire les équations de l'interaction de l'acide nitrique avec zinc, mercure, magnésium, cuivre, soufre, carbone, iode. De quoi dépend la composition des produits de la réduction de l'acide nitrique?

907. Ecrire l'équation de la réaction de disproportionation de HNO_2.

908. Indiquer les réactions chimiques utilisées à l'heure actuelle pour la préparation de l'acide nitrique à partir de substances naturelles.

909. Pourquoi, en préparant l'acide nitrique à partir d'un salpêtre, est-il nécessaire que l'acide sulfurique soit concentré et que le salpêtre soit solide? Pourquoi ne doit-on pas porter le mélange réactionnel à une température élevée?

910. Quelle est la stabilité thermique des nitrates et des nitrites? Qu'est-ce qui se passe lors du chauffage des sels suivants:

$NaNO_2$, $Pb(NO_2)_2$, NH_4NO_2, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$, NH_4NO_3? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

911. Compléter les équations

a) $NO_2 + Ba(OH_2) \rightarrow$

b) $NO + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

c) $P + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

d) $Zn + NaNO_3 + NaOH \xrightarrow{\text{fusion}}$

e) $Zn + NaNO_3 + NaOH \xrightarrow{\text{solution}}$

f) $Cu_2S + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

912. Qu'appelle-t-on eau régale? Quelles propriétés a cette substance? Ecrire l'équation de la réaction de l'eau régale sur l'or.

913. On a à dissoudre une certaine quantité de cuivre dans de l'acide nitrique. Dans quel cas consommera-t-on le moins d'acide nitrique: en utilisant une solution à 90 % ou une solution à 35 % (en masse) de HNO_3?

914. Comment obtenir NH_4NO_3 en partant de l'azote atmosphérique et de l'eau?

915. Comment prépare-t-on le phosphore à l'échelle industrielle? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

916. Indiquer les variétés allotropiques du phosphore et les différences de leurs propriétés. Est-ce que ces différences subsistent quand le phosphore passe à l'état gazeux? Comment démontrer que le phosphore rouge et le phosphore blanc sont deux variétés allotropiques d'un même élément?

917. A 800 °C, la densité de la vapeur de phosphore par rapport à l'air vaut 4,27. A 1500 °C, elle diminue de moitié. De combien d'atomes est constituée la molécule de phosphore à chacune des températures mentionnées?

918. Quelle quantité de chaleur se dégage lors de la conversion d'une tonne de phosphore blanc en phosphore rouge, étant donné que la chaleur de transition vaut 16,73 kJ par mole d'atomes?

919. Indiquer les noms et les formules des sels d'ammonium de l'acide orthophosphorique. Pourquoi est-il possible d'en tirer l'ammoniac par chauffage direct, alors que l'isolement de l'ammoniac à partir du chlorure d'ammonium ne peut se faire que si ce dernier a été mélangé à de la chaux éteinte ou à un alcali?

920. Quelles combinaisons forme le phosphore avec l'hydrogène? Indiquer les procédés de leur préparation. Confronter leurs propriétés à celles des combinaisons analogues de l'azote.

921. Compléter les équations

a) $P + Cl_2 \rightarrow$

b) $P + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

c) $P+Mg \rightarrow$

d) $PH_3+KMnO_4+H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4+$

e) $Mg_3P_2+HCl \rightarrow$

922. Caractériser le comportement de l'oxyde de phosphore (III) vis-à-vis de l'eau: a) à froid; b) à chaud.

923. Comment obtenir l'acide orthophosphorique à partir: a) du phosphore libre; b) de l'orthophosphate de calcium? Quelle masse d'orthophosphate de calcium est-elle nécessaire, si l'on veut préparer 250 g de H_3PO_4?

924. Pourquoi l'orthophosphate d'argent n'est-il pas précipitable en milieu fortement acide ou fortement alcalin?

925. Compléter les équations

a) $H_3PO_2+FeCl_3+HCl \rightarrow H_3PO_3+$

b) $H_3PO_2+I_2+H_2O \rightarrow$

c) $H_3PO_3 \rightarrow PH_3+$

d) $H_3PO_3+AgNO_3+H_2O \rightarrow Ag+$

926. Indiquer le procédé de préparation de l'arsine et de la stibine. Comment obtient-on le miroir d'arsenic et le miroir d'antimoine?

927. Quelle combinaison de l'arsenic résulte-t-elle de l'action de l'acide sulfurique dilué et du zinc sur As_2O_3? Etablir l'équation de la réaction.

928. Comparer les propriétés physiques et chimiques des composés hydrogénés des éléments de la famille de l'azote en précisant comment varient: a) les températures d'ébullition et de fusion; b) la stabilité thermique; c) les propriétés oxydoréductrices; d) les propriétés acidobasiques. Nommer les causes qui sont à l'origine de ces variations.

929. Comment varient les propriétés acidobasiques dans la série des hydroxydes d'arsenic (III), d'antimoine (III), de bismuth (III)? Comment séparer l'un de l'autre les hydroxydes peu solubles $Sb(OH)_3$ et $Bi(OH)_3$?

930. Pourquoi la solution de $SbCl_3$ se trouble-t-elle, si on la dilue avec de l'eau? Comment faire qu'elle redevienne limpide, sans recourir au filtrage? Ecrire les équations moléculaires et iono-moléculaires des réactions qui se déroulent.

931. Quels corps obtient-on par action de HNO_3 concentré sur As_2O_3? Etablir l'équation de la réaction.

932. Quelles substances portent le nom de thioacides? Exprimer par des équations iono-moléculaires les réactions de préparation des sels d'ammonium des acides thioarsénieux et thioantimonieux.

933. Un mélange de sulfures As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3 a été traité avec une solution de sulfure de sodium. Quel sulfure est resté indissous? Ecrire les équations des réactions de dissolution des sulfures.

934. Ecrire les équations des réactions consécutives conduisant: a) de $SbCl_3$ au thioantimonite de sodium; b) de Na_3AsO_4 au thioarséniate.

935. Le bismuth, aisément soluble dans l'acide nitrique dilué, ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique dilué. Quelle conclusion peut-on en tirer sur la situation du bismuth dans la série des tensions?

936. Comment obtient-on le bismuthate de sodium? Quelles propriétés présente ce composé? Ecrire l'équation de la réaction du bismuthate de sodium avec le nitrate de manganèse (II) en milieu d'acide nitrique.

937. Compléter les équations

a) $SbCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$

b) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 +$

c) $Sb_2S_3 + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

d) $As_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$

e) $Sb_2S_3 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow$

f) $BiCl_3 + K_2SnO_2 + KOH \rightarrow Bi +$

g) $Bi(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow KBiO_3 +$

h) $NaBiO_3 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 +$

Questions pour l'autocontrôle

938. Lesquelles des molécules énumérées sont paramagnétiques: a) NO; b) NO_2; c) N_2O_3; d) N_2O_4; e) N_2O_5; f) N_2O?

939. Lesquels des composés énumérés peuvent additionner le chlore: a) NO_2; b) NH_3; c) NO; d) NH_2OH?

Parce que 1° le chlore est un oxydant; 2° l'azote possède une paire électronique non partagée; 3° la molécule est paramagnétique et l'azote est tétracovalent; 4° la molécule est paramagnétique et la covalence de l'azote est inférieure à quatre; 5° la molécule est diamagnétique et la covalence de l'azote est inférieure à quatre.

940. Lesquels des composés énumérés sont susceptibles de la dimérisation: a) NO_2; b) NOCl; c) N_2H_4; d) N_2O?

Parce que 1° le degré d'oxydation de l'azote n'est pas maximal dans ce composé; 2° l'azote est porteur d'une paire d'électrons non partagée; 3° la molécule est paramagnétique.

941. Pour lesquels des corps énumérés sont caractéristiques les réactions d'oxydoréduction intramoléculaire: a) KNO_2; b) KNO_3; c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$; d) $(NH_4)_3PO_4$?

Parce que 1° dans ce corps l'azote manifeste sa dualité oxydation-réduction; 2° la décomposition conduit à des produits gazeux; 3° un atome réducteur est présent dans la molécule à côté de l'atome d'azo-

te oxydant; 4° un atome oxydant est présent dans la molécule à côté de l'atome d'azote réducteur.

942. Quelle réaction présente la solution de chlorure d'hydroxylaminium: a) acide; b) neutre; c) basique?

Parce que 1° la molécule comporte un groupe —OH; 2° on y observe la réaction d'hydrolyse du sel; 3° l'azote est tétracovalent dans cette combinaison et ne fixe donc pas l'ion hydrogène.

943. Sur lesquels des corps énumérés réagit l'acide nitrique concentré: a) P_2O_5; b) HCl; c) Cl_2; d) I_2; e) CaO; f) Cu; g) Al; h) CO_2; i) HPO_3?

L'acide nitrique y manifeste: 1° un caractère acide; 2° un caractère oxydant; 3° n'y manifeste aucun de ces caractères.

944. Lesquelles des réactions énumérées peuvent servir à préparer l'acide métaphosphorique?

a) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{20\ °C}$ c) $H_3PO_4 \xrightarrow{\text{chauffage}}$

b) $P + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$ d) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{80\ °C}$

945. Lesquelles des réactions énumérées sont utilisables pour préparer l'acide phosphoreux?

a) $P_2O_3 + H_2O \xrightarrow{20\ °C}$

b) $P_2O_3 + H_2O \xrightarrow{80\ °C}$

c) $P + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

946. Indiquer la bonne relation entre les pH des solutions de sels $SbCl_3(pH_1)$ et $BiCl_3(pH_2)$ de même concentration molaire: a) $pH_1 < pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 > pH_2$.

Parce que 1° le degré d'hydrolyse dépend de la concentration de la solution; 2° le sel issu d'une base plus faible est mieux hydrolysable.

6. Carbone et silicium

947. Caractériser les variétés allotropiques du carbone en précisant l'origine de leurs propriétés différentes.

948. Indiquer les types d'hybridation des OA qui sont caractéristiques du carbone. En utilisant la méthode LV, décrire la structure des molécules CH_4, C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2.

949. Caractériser les propriétés physiques et chimiques du dioxyde de carbone et les domaines de son application. Ecrire les équations des réactions de CO_2 avec une solution d'alcali pour les cas où CO_2 est en déficit et en excès.

950. CaractéristER les équilibres qui s'établissent dans les solutions aqueuses de CO_2. Quel effet exerce l'élévation de température sur le déplacement de ces équilibres? Est-il possible de préparer de la solution normale d'acide carbonique?

951. Obtiendra-t-on une solution neutre en additionnant une solution d'acide carbonique d'une quantité strictement équivalente d'un alcali? Donner une réponse argumentée.

952. Pourquoi, en préparant le dioxyde de carbone à partir du marbre, traite-t-on ce dernier à l'acide chlorhydrique et non pas à l'acide sulfurique? Quel volume de CO_2 (dans les conditions normales) peut-on tirer de 1 kg de marbre à 96 % (en masse) de $CaCO_3$?

953. Ecrire les équations moléculaires et iono-moléculaires de l'hydrolyse de Na_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$. Indiquer la réaction du milieu.

954. Calculer le pH de la solution 0,01 *M* de carbonate de potassium.

955. Pour préparer du carbonate de sodium, une solution de NaOH a été séparée en deux portions égales, dont l'une a été saturée en CO_2 avant de la mélanger de nouveau à l'autre. Déterminer le corps qui s'est formé après la saturation de la première portion. Quelle réaction s'est-elle produite lorsqu'on a mélangé les deux portions? Ecrire les équations des réactions.

956. Comment peut-on, par voie chimique, débarrasser CO_2 de SO_2 qu'il contient?

957. Comment prépare-t-on le carbonate de sodium selon le procédé Solvay? Est-ce que l'ordre dans lequel on sature la solution (laquelle?) en dioxyde de carbone et en ammoniac a une importance? Peut-on préparer de la potasse par un procédé analogue? Donner une réponse argumentée.

958. Quel volume de CO_2 (dans les conditions normales) peut-on obtenir à partir de 210 g de $NaHCO_3$: a) par calcination; b) par traitement à l'acide?

959. Décrire les propriétés de l'oxyde de carbone (II) en précisant a) la structure électronique de la molécule selon les méthodes LV et OM; b) son comportement vis-à-vis de l'eau et des solutions aqueuses d'acides et d'alcalis; c) ses propriétés oxydoréductrices.

960. Dans quels cas la combustion du charbon conduit-elle à CO? Pourquoi le danger de formation de CO dans un poêle est-il d'autant moins probable que la température de la braise est moins élevée? Pour argumenter votre réponse, utilisez le *Tableau 5* de l'*Annexe*.

961. En partant de ΔH^0 de formation de CO_2, de CO et de la vapeur d'eau, démontrer que le processus d'obtention du gaz de gazogène est exothermique, alors que le processus correspondant pour le gaz à l'eau est endothermique.

962. Le carbure de calcium se prépare suivant le schéma

$$CaO + C \rightarrow CaC_2 = CO$$

Calculer la masse de CaO nécessaire pour obtenir 6,4 t de CaC_2. Quel volume de CO se forme-t-il alors (dans les conditions normales)?

963. Indiquer la composition et les propriétés de l'acide cyanhydrique. Pourquoi les sels de l'acide cyanhydrique sont-ils à stocker dans les récipients soigneusement bouchés? Ecrivez des équations des réactions à l'appui de votre réponse.

964. Caractériser sommairement le silicium en indiquant a) la structure électronique de l'atome et ses valences possibles; b) les propriétés chimiques du silicium libre.

965. Caractériser les propriétés physiques et chimiques du dioxyde de silicium, son comportement vis-à-vis de l'eau, des acides et des alcalis.

966. Dans quel sens et pourquoi se déplace l'équilibre : a) lorsqu'on sature en dioxyde de carbone une solution aqueuse de silicate de sodium ; b) si on calcine un mélange de Na_2CO_3 et de SiO_2?

967. Indiquer l'acide qui ne peut se conserver ni dans les vases en verre ordinaire ni dans ceux en verre de quartz. Pourquoi?

968. Ecrire les équations de l'hydrolyse des halogénures de silicium. Quelle singularité présente l'hydrolyse de SiF_4? Est-ce que l'hydrolyse de CCl_4 est possible suivant ce schéma? Donner une réponse argumentée.

969. Ecrire l'équation de l'hydrolyse de Na_2SiO_3. Comment changera le degré d'hydrolyse de Na_2SiO_3, si l'on additionne une solution de chlorure d'ammonium?

Questions pour l'autocontrôle

970. Par quel type d'hydridation des OA du carbone peut-on décrire la structure de la molécule CO_2: a) sp ; b) sp^2 ; c) sp^3 ; d) l'hybridation n'a pas lieu?

Parce que: 1° la covalence du carbone y est égale à quatre; 2° la molécule n'est pas polaire; 3° la multiplicité de la liaison carbone-oxygène est supérieure à l'unité.

971. Lesquels des gaz énumérés réagissent sur la solution alcaline à travers laquelle ils passent : a) CO ; b) CO_2 ; c) HCN ; d) CF_4?

7. Métaux du premier groupe de la classification périodique

972. Comment varient les rayons et les potentiels d'ionisation des atomes des métaux alcalins lorsque les numéros atomiques des éléments augmentent? Expliquer les régularités observées en partant de la structure électronique des atomes.

973. Comment expliquer le fait que les métaux alcalins présentent, dans la série des tensions, un ordre différent de celui qu'ils ont dans la classification périodique?

974. Comment et pourquoi varient les propriétés basiques dans la série $LiOH$-$CsOH$?

975. Comment explique-t-on les différences des propriétés des éléments des sous-groupes principal et secondaire du groupe I ?

976. Pourquoi le rayon de l'ion Cu^+ est-il inférieur à celui de l'ion K^+? Lequel de ces deux ions possède le plus grand pouvoir polarisant ?

977. Qu'est-ce qui distingue le procédé électrolytique de fabrication des métaux alcalins du procédé électrolytique de fabrication des alcalis caustiques ? Indiquer les processus électrochimiques qui se déroulent dans chacun de ces deux cas.

978. Comment peut-on obtenir l'hydroxyde, l'hypochlorite et le chlorate de potassium par électrolyse des solutions de chlorure de potassium ? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

979. L'hydroxyde de sodium commercial contient souvent une proportion considérable de carbonate de sodium. Comment s'en rendre compte ? Comment débarrasser la solution de NaOH de cette soude ? Ecrire les équations des réactions en question.

980. L'action de 10 g d'amalgame de sodium sur de l'eau a donné une solution alcaline. Pour neutraliser cette solution, il a fallu 50 ml de solution 0,5 *N* d'un acide. Déterminer le pourcentage (en masse) du sodium dans l'amalgame.

981. Un mélange de KCl et de NaCl de masse totale 0,1225 g a fourni 0,2850 g de précipité de AgCl. Calculer le pourcentage (en masse) de KCl et de NaCl dans le mélange.

982. Ecrire les équations des réactions servant à préparer à partir du carbonate de sodium : a) le silicate de sodium ; b) l'acétate de sodium ; c) le nitrate de sodium ; d) l'hydrosulfate de sodium ; e) le sulfite de sodium.

983. En décomposant $KClO_3$, on a obtenu 3,36 l d'oxygène (aux conditions normales). Quelle quantité de chaleur s'est-elle dégagée dans ce processus ?

984. Calculer le volume d'hydrogène, mesuré à 25 °C et sous 755 mm Hg (100,7 kPa), que dégagera la réaction sur l'eau d'un gramme de mélange comportant 30 % (en masse) du potassium et 70 % (en masse) du sodium ?

985. Calculer la quantité de chaleur que libérera à 25 °C la réaction sur l'eau de 8 g d'hydrure de sodium. Poser les enthalpies standards de formation de NaH et de NaOH égales respectivement à —56,4 et —425,6 kJ/mol.

986. Compléter les équations

a) $Na_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$ c) $K + O_2$ (excès) $\rightarrow$

b) $Li_3N + H_2O \rightarrow$ d) $KNO_3 \xrightarrow{\text{chauffage}}$

987. Nommer les principaux alliages du cuivre en indiquant approximativement leur composition.

988. Ecrire les équations de l'interaction du cuivre avec l'acide

nitrique dilué (1 : 2) et concentré. Pourquoi le cuivre est-il insoluble dans l'acide chlorhydrique?

989. Comment réagissent les sels de cuivre sur les solutions d'alcalis et d'hydroxyde d'ammonium?

990. Indiquer les processus qui se produisent lors de l'électrolyse de solutions de sulfate de cuivre : a) dans le procédé aux électrodes de cuivre; b) dans le procédé aux électrodes de platine.

991. En quoi consiste le raffinage du cuivre? Que deviennent dans ce cas les métaux plus actifs (Zn, Ni) et moins actifs (Ag, Hg), contenus dans le cuivre brut?

992. Ecrire les équations des réactions de dissolution de l'hydroxyde de cuivre dans un acide et dans une solution d'ammoniac.

993. Compléter les équations

a) $Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow$

b) $AgBr + Na_2S_2O_3$ (excès) $\rightarrow$

c) $Cu + KCN + H_2O \rightarrow$

994. Pourquoi l'ammoniacate d'argent est-il instable en milieu acide?

995. Comment expliquer le fait que le chlorure d'argent ne précipite pas lors de l'action du chlorure de sodium sur le sel $K[Ag(CN)_2]$ en solution, alors que le sulfure de sodium provoque, en réagissant sur la même solution, la précipitation de Ag_2S?

996. Expliquer pourquoi AgCl, AgBr et AgI sont bien solubles dans les solutions de KCN, alors que seuls AgCl et AgBr se dissolvent dans les solutions d'ammoniac.

997. Compléter les équations

a) $Au(OH)_3 + HCl$ (concentré) $\rightarrow$

b) $AuCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$

c) $AuCl_3 + SnCl_2 + H_2O \rightarrow$

d) $Au + NaCN + O_2 + H_2O \rightarrow$

e) $Au + HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] +$

998. Dans lequel de deux composés — KCl ou AgCl — la liaison chimique présente-t-elle une nature plus covalente? Comment peut-on l'expliquer?

999. Un petit morceau d'une pièce d'argent, d'une masse de 0,300 g, à été dissous dans l'acide nitrique. Ensuite, on a fait précipiter l'argent sous forme de AgCl. Après avoir lavé et séché le précipité, sa masse s'est trouvée égale à 0,199 g. Quel taux de l'argent (en masse) contenait la pièce de monnaie?

1000. En analysant un échantillon de laiton de masse 1,6645 g, on en a obtenu 1,3466 g de $Cu(SCN)_2$ et 0,0840 g de SnO_2. Calculer les taux respectifs (en masse) du cuivre, de l'étain et du zinc dans l'échantillon.

Questions pour l'autocontrôle

1001. Lesquels des composés énumérés réagissent avec les solutions d'ammoniac: a) $Cu(OH)_2$; b) AgCl; c) AgI?

1002. Quelle réaction du milieu présente la solution de carbonate de potassium: a) acide; b) neutre; c) basique?

1003. Avec lesquels des corps énumérés réagit HNO_3 concentré: a) NaOH; b) CuO; c) Ag; d) KCl?

L'acide nitrique y manifeste: a) un caractère acide; b) un caractère oxydant.

1004. Quelle relation existe-t-elle entre les pH des solutions isomolaires de $NaHSO_3$ (pH_1) et de Na_2SO_3 (pH_2): a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

1005. L'addition desquels des corps énumérés favorisera-t-elle l'hydrolyse du carbonate de sodium: a) NaOH; b) $ZnCl_2$; c) H_2O; d) K_2S?

1006. Au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaOH, on a vu se dégager à l'anode 2,8 l d'oxygène (dans les conditions normales). Combien d'hydrogène a-t-on vu se dégager à la cathode: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?

1007. Quels sont les produits de l'interaction de l'iodure de potassium et du chlorure de cuivre (II), si

$$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI \qquad \varphi^0 = 0{,}86\ V$$
$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad \varphi^0 = 0{,}54\ V$$
$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad \varphi^0 = 1{,}36\ V$$

a) CuI_2 et Cl_2; b) CuI_2 et KCl; c) CuI et Cl_2; d) CuI et I_2; e) la réaction est impossible.

8. Métaux du deuxième groupe de la classification périodique. Dureté de l'eau

1008. Considérer les singularités de la structure des atomes des éléments du groupe II. Comment varie le premier potentiel d'ionisation avec l'accroissement du numéro atomique des éléments dans les sous-groupes principal et secondaire?

1009. Pourquoi le premier potentiel d'ionisation de l'atome de béryllium (9,32 V) est-il supérieur à celui de l'atome de lithium (5,39 V) et son deuxième potentiel d'ionisation (18,21 V) est-il moins élevé que le potentiel correspondant de l'atome de lithium (75,64 V)?

1010. Comment et pourquoi varient les propriétés basiques des hydroxydes des métaux du sous-groupe principal du groupe II le long de la série $Be(OH)_2$-$Ba(OH)_2$?

1011. Par quoi se manifeste l'analogie des propriétés chimiques du béryllium et de l'aluminium? A quoi est-elle due?

1012. Décrire les structures électronique et géométrique de la molécule $BeCl_2$. Quel état d'hybridation présente l'atome de béryllium dans cette molécule? Comment change le type d'hybridation quand $BeCl_2$ passe à l'état solide?

1013. Ecrire les formules du tétrahydroxobéryllate de potassium et du tétrafluorobéryllate de sodium. Comment peut-on préparer ces composés?

1014. Est-ce que le calcium est stable dans l'atmosphère d'oxygène, de fluor, d'azote, de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau? Pour justifier la réponse, calculer la variation d'énergie de Gibbs dans les processus correspondants.

1015. Peut-on préparer le calcium en réduisant son oxyde par l'aluminium? Pour fournir une réponse argumentée, calculer l'énergie de Gibbs de la réaction.

1016. Ecrire les équations des réactions de l'hydrure de calcium avec a) l'oxygène; b) l'eau.

1017. Calculer ΔG°_{298} de la réaction de combustion du magnésium dans le dioxyde de carbone. Est-il possible que cette réaction se produise de façon spontanée?

1018. Quels produits résultent-ils de la combustion du magnésium à l'air? Ecrire les équations de leur interaction avec l'eau.

1019. En se référant au *Tableau 5* de l'*Annexe*, calculer la quantité de chaleur que libère l'extinction de 1 kg de chaux.

1020. Laquelle de deux réactions possibles

a) $N_2O + 3Mg = Mg_3N_2 + {}^1/_2O_2$
b) $N_2O + Mg = MgO + N_2$

est la plus probable lors de l'interaction du magnésium avec l'eau? Justifier la réponse par un calcul.

1021. Au cours de la calcination de 30 g de sulfate de calcium renfermant de l'eau de cristallisation, on a vu se libérer 6,28 g d'eau. Quelle formule a cet hydrate cristallin?

1022. La dissolution dans un acide de 5,00 g de CaO contenant une certaine quantité de $CaCO_3$ a provoqué le dégagement de 140 ml d'un gaz mesuré dans les conditions normales. Quel pourcentage (en masse) de $CaCO_3$ présentait l'échantillon de départ?

1023. Compléter les équations

a) $Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$
b) $Be + NaOH \rightarrow$
c) $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
d) $Mg + HNO_3$ (dilué) $\rightarrow$
e) $BaO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

1024. Ecrire les équations des réactions qui témoignent du caractère amphotère des hydroxydes de béryllium et de zinc.

1025. Comparer le comportement du zinc, du cadmium et du mercure vis-à-vis des acides dilués et concentrés: a) chlorhydrique;

b) sulfurique; c) nitrique. Ecrire les équations des réactions correspondantes.

1026. A quoi conduit l'action, sur les hydroxydes de zinc et de cadmium, des solutions: a) alcaline; b) ammoniacale?

1027. En calcinant 1,56 g d'un mélange de carbonate de zinc et d'oxyde de zinc, on a obtenu 1,34 g d'oxyde de zinc. Calculer la composition centésimale (en masse) du mélange initial.

1028. Trouver la quantité de chaleur qu'absorbera la réduction de 1 kg d'oxyde de zinc par du graphite, en négligeant la dépendance qui lie l'enthalpie de la réaction à la température.

1029. Un morceau de laiton a été dissous dans de l'acide nitrique. Après avoir partagé la solution en deux parties, on a additionné l'une d'elles d'ammoniac en excès et l'autre d'un alcali en excès. Est-ce que le zinc et le cuivre demeurent dissous ou précipitent dans les deux cas? Sous forme de quels composés s'y trouvent-ils?

1030. Le mercure métallique renferme souvent des métaux « vils »: zinc, étain, plomb. Pour l'en débarrasser, le mercure est traité avec une solution de $Hg(NO_3)_2$. Sur quoi est fondé ce procédé de purification du mercure?

1031. Comment expliquer la faible dissociation du chlorure de mercure (II) en solution?

1032. Compléter les équations

a) $Zn+NaOH \rightarrow$

b) $Zn+NaNO_3+NaOH \rightarrow NH_3+$

c) $Hg+HNO_3$ (excès) $\rightarrow$

d) Hg (excès)$+HNO_3 \rightarrow$

e) $Hg(NO_3)_2+H_2S \rightarrow$

f) $Hg(NO_3)_2+KI$ (excès) $\rightarrow$

1033. Quels sels sont-ils responsables de la dureté des eaux naturelles? Quelles réactions chimiques ont-elles lieu, si l'on additionne l'eau dure de a) Na_2CO_3; b) $NaOH$; c) $Ca(OH)_2$? Considérer les cas de la dureté permanente et temporaire.

1034. Combien de grammes de $Ca(OH)_2$ faut-il ajouter à 1000 l d'eau pour éliminer la dureté temporaire égale à 2,86 mEq/l?

1035. Calculer la dureté temporaire d'une eau, sachant que la réaction avec l'hydrogénocarbonate contenu dans 100 ml de cette eau a consommé 5 ml de solution 0,1 *N* de HCl.

1036. Combien vaut la dureté temporaire d'une eau qui renferme, dans un litre, 0,146 g d'hydrogénocarbonate de magnésium?

1037. La dureté d'une eau qui ne renferme que de l'hydrogénocarbonate de calcium vaut 1,785 mEq/l. Trouver la masse d'hydrogénocarbonate dans 1 l de cette eau.

1038. Combien de carbonate de sodium faut-il ajouter à 5 l d'une eau afin d'éliminer sa dureté totale valant 4,60 mEq/l?

1039. 1 l d'eau contient 38 mg d'ions Mg^{2+} et 108 mg d'ions Ca^{2+}. Calculer la dureté totale de l'eau.

1040. L'ébullition de 250 ml d'une eau à hydrogénocarbonate de

calcium a donné lieu à la formation d'un dépôt de 3,5 mg. Quelle est la dureté de l'eau?

1041. En quoi consiste le procédé par échange d'ions appliqué à l'adoucissement de l'eau?

Questions pour l'autocontrôle

1042. Sur lesquels des corps énumérés réagit l'acide chlorhydrique: a) Zn; b) Hg; c) HgS; d) $Cd(OH)_2$; e) $Zn(NO_3)_2$; f) $Zn(OH)_2$?

1043. Sur lesquels des composés énumérés réagit $Zn(OH)_2$: a) NaCl; b) H_2SO_4; c) NH_4OH; d) KOH; e) $Fe(OH)_3$?

1044. Dans quelles solutions le caractère réducteur du zinc est-il le plus marqué, étant donné que

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \qquad \varphi^0 = -0,76 \text{ V}$$

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^- \qquad \varphi^0 = -1,26 \text{ V}$$

a) acides; b) basiques?

1045. Les potentiels normaux d'électrode des systèmes Zn/Zn^{2+} et Cd/Cd^{2+} valent respectivement —0,76 V et —0,40 V. Quelle réaction se déroule-t-elle de façon spontanée dans une pile cadmium-zinc: a) $Zn + Cd^{2+} = Cd + Zn^{2+}$; b) $Cd + Zn^{2+} = Zn + Cd^{2+}$?

1046. La réaction $Fe + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Fe^{2+}$ se déroule spontanément dans une pile galvanique. Laquelle des électrodes sert d'anode: a) l'électrode de fer; b) l'électrode de cadmium?

1047. En partant de la situation de Mg et Be dans la classification périodique, indiquer la bonne relation entre les constantes d'hydrolyse des sels $MgCl_2$ et $BeCl_2$: a) $K_{MgCl_2} > K_{BeCl_2}$; b) $K_{MgCl_2} = K_{BeCl_2}$; c) $K_{MgCl_2} < K_{BeCl_2}$.

9. Eléments du troisième groupe de la classification périodique

1048. Considérer les traits particuliers de la structure des atomes des éléments du sous-groupe principal du troisième groupe. Quels états de valence sont-ils caractéristiques de ces éléments? Comment varient leurs propriétés lorsque le numéro atomique des éléments croît?

1049. Par quoi se manifeste l'analogie des propriétés chimiques du bore et du silicium? Comment explique-t-on cette analogie?

1050. Décrire la structure électronique du diborane. Est-ce que tous les atomes d'hydrogène entrant dans la composition de la molécule B_2H_6 ont les mêmes propriétés? Donner une réponse argumentée.

1051. Quelles modifications subit l'acide orthoborique mis à chaud? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

1052. Ecrire les formules du métaborate, du tétraborate et du borure de sodium.

1053. Pourquoi l'aluminium ne déplace-t-il l'hydrogène de l'eau

qu'en présence d'un alcali? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

1054. Ecrire les équations des réactions entre le sulfate d'aluminium et les solutions de a) $(NH_4)_2S$; b) Na_2CO_3; c) KOH (en excès).

1055. Quelle masse de nitrure d'aluminium est-elle nécessaire pour préparer 3 l d'ammoniac (dans les conditions normales)?

1056. Par quoi diffère l'action des solutions aqueuses de NH_3 et de NaOH en excès sur une solution de $AlCl_3$? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

1057. En utilisant les données du *Tableau 5* de l'*Annexe*, déterminer, si la réaction

$$4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$$

est possible de façon spontanée.

1058. Au cours du fonctionnement de la pile galvanique

$$Al | Al_2(SO_4)_3 || Cr_2(SO_4)_3 | Cr$$

on a vu se former par réduction 31,2 g de chrome libre. Trouver la diminution de la masse de l'électrode d'aluminium.

1059. Comparer les masses d'hydrure de calcium et d'aluminium métallique nécessaires pour obtenir 50 l d'hydrogène.

1060. Comment tirer de l'alun d'ammonium: a) l'hydroxyde d'aluminium; b) le sulfate de baryum; c) l'aluminate de potassium? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

1061. Compléter les équations

a) $B + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

b) $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$

c) $H_3BO_3 + NaOH \rightarrow$

d) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$

e) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow$

f) $AlCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

1062. Quels degrés d'oxydation sont-ils caractéristiques des éléments de la famille du gallium? Quel est le degré d'oxydation du gallium et de l'indium dans leurs composés les plus stables? Quel degré d'oxydation présente, dans le même cas, le thallium?

1063. Par quoi explique-t-on la tendance des molécules des halogénures d'aluminium à se dimériser?

1064. Calculer la solubilité de Tl_2CrO_4, étant donné que le PS de ce sel vaut $9{,}8 \cdot 10^{-13}$ à 20 °C.

1065. Par quoi s'explique la ressemblance des propriétés chimiques des lanthanides?

1066. Qu'appelle-t-on contraction lanthanique? Comment se repercute-t-elle sur les propriétés des éléments *d* de la sixième période?

Questions pour l'autocontrôle

1067. Est-ce qu'une réaction est possible entre BF_3 et NH_3: a) oui; b) non?

Parce que 1° la couche électronique périphérique de l'azote de la molécule NH_3 est complètement saturée d'électrons; 2° une liaison donneur-accepteur peut se former entre ces deux molécules.

1068. Avec lesquels des composés ci-après KOH réagit-il: a) H_3BO_3; b) $Na_2B_4O_7$; c) Al_2O_3; d) $AlCl_3$; e) $Ga(OH)_3$?

1069. L'addition desquels des corps ci-dessous favorisera-t-elle l'hydrolyse de $AlCl_3$: a) H_2SO_4; b) $ZnCl_2$; c) $(NH_4)_2S$; d) Zn?

1070. Quels produits se forment-ils lors de l'interaction de $AlCl_3$ et Na_2CO_3 en solution aqueuse: a) $Al(OH)_3$ et CO_2; b) $Al_2(CO_3)_3$ et NaCl?

1071. Sur lesquels des corps énumérés réagit HNO_3 concentré: a) B; b) Al; c) $Al(OH)_3$; d) $Na_2B_4O_7$?

10. Métaux des groupes IV, V, VI et VII de la classification périodique

1072. Caractériser le comportement du plomb vis-à-vis de l'air, de l'eau, des acides. Pourquoi ne se dissout-il pas dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, alors qu'il précède l'hydrogène dans la série des tensions?

1073. Nommer les oxydes de germanium, d'étain et de plomb. Comment varient les propriétés acidobasiques des hydroxydes dans les séries $Ge(OH)_2$-$Pb(OH)_2$ et $Ge(OH)_4$-$Pb(OH)_4$?

1074. Comment varient les propriétés oxydoréductrices des composés dans les séries Ge (II)-Pb (II) et Ge(IV)-Pb (IV)?

1075. Un alliage de plomb et d'étain a été chauffé en présence de HNO_3 concentré jusqu'à ce que la réaction cesse. Le résidu insoluble a été filtré, séché et calciné. Quelle composition a le résidu ainsi traité? Que trouve-t-on en solution?

1076. Pourquoi les oxydes de plomb Pb_2O_3 et Pb_3O_4 sont-ils dits mixtes? Indiquer les degrés d'oxydation du plomb dans ces composés.

1077. Pourquoi, en préparant une solution de $SnCl_2$, additionne-t-on l'eau d'acide chlorhydrique?

1078. Comment obtenir le thiostannate de sodium à partir de l'étain métallique?

1079. En se référant au *Tableau 5* de l'*Annexe* et en considérant le processus $2MO + O_2 = 2MO_2$, comparer la stabilité des différents états d'oxydation de l'étain et du plomb.

1080. Comment obtenir les acides stanniques α et β? Par quoi diffèrent leurs propriétés?

1081. Ecrire les formules du tétrahydroxostannate (II); de

l'hexahydroxostannate (IV); de l'hexahydroxoplombate (IV); de l'hexahydroxoplombate (II) et du thiostannate de sodium. Comment prépare-t-on ces composés?

1082. Compléter les équations

a) $Ge + HNO_3 \rightarrow$ d) $Pb + KOH \rightarrow$
b) $Sn + HNO_3 \rightarrow$ e) $PbO_2 + HCl \rightarrow$
c) $Sn + KOH \rightarrow$

1083. Compléter les équations

a) $Pb_3O_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
b) $SnCl_2 + FeCl_3 \rightarrow$
c) $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
d) $Pb_3O_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$
e) $Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \rightarrow$

1084. Ecrire les équations des réactions se déroulant aux électrodes d'un accumulateur au plomb pour les cas où il est rechargé et où il fonctionne.

1085. Comparer les propriétés des éléments de la famille du vanadium à celles des éléments: a) du sous-groupe principal du groupe V; b) du sous-groupe du titane; c) du sous-groupe du chrome.

1086. Comment explique-t-on le fait que les rayons atomiques du niobium et du tantale, du molybdène et du tungstène, du technétium et du rhénium sont voisins?

1087. Expliquer pourquoi le chrome, le molybdène et le tungstène sont situés dans le sixième groupe de la classification périodique. Qu'est-ce qui rapproche ces éléments des éléments du sous-groupe principal?

1088. Caractériser les propriétés du chrome en indiquant: a) sa situation dans la classification périodique et la structure de l'atome; b) le comportement du chrome métallique vis-à-vis de l'air, de l'eau et des acides; c) la composition et la nature des oxydes et des hydroxydes de chrome.

1089. Pour quelles combinaisons du chrome les propriétés oxydantes sont-elles caractéristiques? Indiquer à titre d'exemple des réactions où ces propriétés se manifestent.

1090. Quel milieu, acide ou basique, met-il le mieux en évidence le caractère oxydant du chrome (VI)? le caractère réducteur du chrome (III)? Comment l'explique-t-on?

1091. Qu'arrive-t-il lorsqu'on ajoute du sulfure de sodium en solution aux solutions de a) chlorure de chrome (II); b) chlorure de chrome (III)? Ecrire les équations des réactions.

1092. Etablir les équations des réactions qui se déroulent en milieu alcalin entre le chlorure de chrome (III) et a) le brome; b) le peroxyde d'hydrogène.

1093. Comment préparer l'alun de chrome et de potassium, si la substance de départ est le dichromate de potassium? Trouver la masse de $K_2Cr_2O_7$ nécessaire pour obtenir 1 kg d'alun.

1094. Pourquoi l'interaction d'un sel de baryum avec les solutions de chromate et de dichromate de potassium conduit-elle à des précipités de même composition?

1095. Quelle réaction présentent les solutions aqueuses de chromate et de dichromate de potassium? Donner une réponse argumentée.

1096. Comment effectuer les transformations

$$Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6]$$

1097. Quel volume de chlore verra-t-on se dégager (dans les conditions normales) dans la réaction d'une mole de dichromate de sodium sur de l'acide chlorhydrique en excès?

1098. Compléter les équations

a) $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$

b) $CrCl_3 + NaBiO_3 + NaOH \rightarrow$

c) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$

d) $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

f) $FeO \cdot Cr_2O_3 + O_2 + K_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$

1099. Indiquer les différences de la structure atomique entre les éléments de la famille du manganèse et les halogènes. Dans quel degré d'oxydation ces éléments ont-ils leurs propriétés les plus voisines?

1100. Calculer la masse de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder 7,60 g de $FeSO_4$ en solution neutre et en solution acide.

1101. Ecrire les équations de réactions où les combinaisons du manganèse font montre de leur caractère: a) oxydant; b) réducteur; c) oxydant et réducteur à la fois.

1102. Comment peut-on obtenir des composés du manganèse (VI) à partir de composés présentant un degré d'oxydation supérieur ou inférieur?

1103. Ecrire l'équation de la décomposition thermique du permanganate de potassium. A quel type des transformations d'oxydo-réduction se rattache cette réaction?

1104. Peut-on préparer une solution qui renfermerait à la fois Sn^{2+} et Hg^{2+}; Sn^{2+} et Fe^{3+}; SO_3^{2-} et MnO_4^-; $Cr_2O_7^{2-}$ et SO_4^{2-}? Quelles combinaisons d'ions sont-elles impossibles et pourquoi?

1105. Compléter les équations

a) $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow$

c) $KMnO_4 + K_2SO_3 + KOH \rightarrow$

d) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

1106. Compléter les équations

a) $KMnO_4 + HCl$ (concentré) $\rightarrow$
b) $KMnO_4 + H_2S + H_2O \rightarrow$
c) $MnO_2 + HCl$ (concentré) $\rightarrow$
d) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
e) $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$

1107. Compléter les équations

a) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow$
b) $MnSO_4 + NaBrO_3 + HNO_3 \rightarrow$
c) $MnSO_4 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
d) $K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
e) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow$
f) $H_2MnO_3 + KNO_2 \rightarrow$

Questions pour l'autocontrôle

1108. Quelle relation existe-t-elle entre les pH des solutions isomolaires de $Sn(NO_3)_2 (pH_1)$ et de $Pb(NO_3)_2$ (pH_2): a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

1109. Indiquer la bonne relation entre les degrés d'hydrolyse h pour les solutions isomolaires de $CrCl_2$ (h_1) et de $CrCl_3$ (h_2): a) $h_1 > h_2$; b) $h_1 = h_2$; c) $h_1 < h_2$.

1110. Que faut-il faire pour diminuer le degré d'hydrolyse de $SnCl_2$: a) chauffer la solution; b) l'additionner d'un acide; c) faire baisser le pH de la solution?

1111. Peut-on obtenir l'hydroxyde de plomb (II) par une réaction entre a) le métal libre et l'eau; b) l'oxyde de plomb (II) et l'eau; c) un sel de plomb (II) et un alcali?

1112. Lequel des processus ci-après se produit à l'anode d'étain lors de l'électrolyse du chlorure d'étain (II) en solution dans l'eau?

a) $Sn = Sn^{2+} + 2e^-$ $\quad \varphi^0 = -0,14$ V
b) $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$ $\quad \varphi^0 = 1,36$ V
c) $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $\quad \varphi^0 = 1,23$ V

11. Gaz rares. Métaux du huitième groupe

1113. Peut-on appeler composés chimiques les hydrates des gaz rares du type $Kr \cdot 6H_2O$? Donner une réponse argumentée.

1114. De combien d'atomes est constituée la molécule d'argon, étant donné que sa densité par rapport à l'air vaut 1,38?

1115. Calculer le taux (en masse) du xénon dans le composé $Xe[PtF_6]$. Nommer ce composé.

1116. Quels degrés d'oxydation sont-ils caractéristiques des métaux de la famille du fer?

1117. Caractériser le comportement du fer, du cobalt et du nickel vis-à-vis des acides.

1118. Ecrire les équations des réactions des hydroxydes de fer (III), de cobalt (III) et de nickel (III) sur les acides chlorhydrique et sulfurique.

1119. Ecrire les équations de l'interaction de Na_2CO_3 en solution avec les solutions de $FeCl_3$ et de $FeCl_2$.

1120. Comment transformer: a) un sel de fer (III) en sel de fer (II); b) un sel de fer (II) en sel de fer (III)? Citer des exemples de réactions.

1121. En utilisant les données du *Tableau 5* de l'*Annexe*, choisir parmi les réducteurs énumérés ceux qui sont aptes à réduire Fe_2O_3 en métal libre: a) Zn; b) Ni; c) H_2S.

1122. Quand on extrait le fer de la magnétite, une des réactions se déroulant dans le haut fourneau s'exprime par l'équation

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

En vous référant au *Tableau 5* de l'*Annexe*, déterminez la chaleur de réaction. Dans quel sens se déplacera l'équilibre de cette réaction, si on fait monter la température?

1123. Laquelle des réactions ci-dessous aura lieu lors de la dissolution du fer métallique dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 0:

a) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$ b) $2Fe + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2$

1124. A quels alliages de fer et de carbone donne-t-on le nom d'aciers? Quels alliages de ces deux éléments sont-ils appelés fontes?

1125. Représenter le schéma des processus chimiques se produisant dans les différentes parties d'un haut fourneau. Pourquoi, en fabriquant de la fonte, additionne-t-on le minerai de carbonate de calcium?

1126. Enumérez les procédés de transformation de la fonte en acier que vous connaissez. Quels processus chimiques ont-ils lieu dans ce cas?

1127. Peut-on obtenir le sulfure de fer (III) par l'interaction: a) des solutions de $FeCl_3$ et de H_2S; b) des solutions de $Fe(NO_3)_3$ et de $(NH_4)_2S$? Donner une réponse argumentée.

1128. Mis en solution dans l'eau, le sulfate de fer (II) est oxydé par l'oxygène dissous dans l'eau avec formation d'un sel basique. Ecrire l'équation de la réaction qui se déroule dans ce cas.

1129. Quel effet a, sur la corrosion du fer, le contact de ce dernier avec d'autres métaux? Quel métal sera-t-il détruit le premier en présence d'un défaut de surface du fer-blanc, du fer galvanisé et du fer nickelé?

1130. A quels composés donne-t-on le nom de ferrites et de ferrates? En présenter des exemples.

1131. Le fer que contenaient 10 ml de solution de $FeSO_4$ a été oxydé en fer (III) et précipité sous forme d'hydroxyde. La masse du précipité calciné s'est trouvée égale à 0,4132 g. Calculer la concentration molaire en $FeSO_4$ de la solution de départ.

1132. Décrire la structure électronique des composés carbonylés du fer et du nickel. Où applique-t-on ces composés?

1133. Comment varie la stabilité à l'oxydation dans la série Fe (II)-Co (II)-Ni (II)? Quelle variation subit le pouvoir oxydant dans la série Fe (III)-Co (III)-Ni (III)?

1134. Compléter les équations

a) $Fe(OH)_3 + Cl_2 + NaOH$ (concentré) $\rightarrow$

b) $FeCl_3 + KI \rightarrow$

c) $FeS_2 + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

d) $CoBr_2 + O_2 + KOH + H_2O \rightarrow$

e) $FeSO_3 + HNO_3$ (concentré) $\rightarrow$

f) $Ni(OH)_3 + HCl \rightarrow$

1135. Comment le platine et le palladium réagissent-ils sur l'hydrogène?

1136. Qu'est-ce qui résulte de l'interaction de Pt avec l'« eau régale »? Ecrire l'équation de la réaction.

1137. Nommer les complexes

a) $[Pd(NH_3)Cl_3]$	e) $(NH_4)_3[RhCl_6]$
b) $K_2[Ru(OH)Cl_5]$	f) $Na_2[PdI_4]$
c) $[Rh(NH_3)_3I_3]$	g) $[Os(NH_3)_6]Br_3$
d) $[Pt(NH_3)_4SO_4]Br_2$	h) $K_3[Ir(NO_2)_4Cl_2]$

Questions pour l'autocontrôle

1138. Indiquer la relation entre les pH des solutions isomolaires de $FeSO_4$ (pH_1) et de $Fe_2(SO_4)_3$ (pH_2) qui est bonne: a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

Parce que 1° le sel formé par une base plus faible présente un degré d'hydrolyse plus élevé; 2° le degré d'hydrolyse dépend de la concentration de la solution.

1139. Dans quel sens se déplacera l'équilibre dans le système

$$2Fe + 3H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3H_2$$

si la pression baisse: a) vers la droite; b) vers la gauche; c) l'équilibre ne se déplacera pas?

1140. L'addition de quels corps favorisera-t-elle l'hydrolyse de $FeCl_3$: a) H_2SO_4; b) $ZnCl_2$; c) $(NH_4)_2CO_3$; d) Zn?

1141. Quels sont les produits de l'interaction du carbonate de

sodium avec $Fe(SO_4)_3$ en solution dans l'eau: a) $Fe(OH)_3$ et CO_2; b) $Fe_2(CO_3)_3$ et Na_2SO_4?

Parce que 1° il s'agit d'une réaction d'échange; 2° il y a renforcement réciproque du processus d'hydrolyse de deux sels.

1142. Sur lesquels des corps présentés réagit le sulfate de fer (III) en solution dans l'eau: a) NaI; b) NaBr; c) sur aucun de ces corps; d) sur les deux, étant donné que

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad \varphi^0 = 0{,}77\ V$$
$$I_2(c) + 2e^- = 2I^- \qquad \varphi^0 = 0{,}54\ V$$
$$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^- \qquad \varphi^0 = 1{,}07\ V$$

1143. Quelle formule a le cobalt carbonyle: a) $Co(CO)_4$; b) $Co_2(CO)_8$?

Parce que 1° l'atome de cobalt possède, dans son état fondamental, trois électrons *d* non appariés; 2° dans son état excité l'atome de cobalt possède quatre orbitales de valence vacantes; 3° l'atome de cobalt excité est porteur d'un électron non apparié.

ANNEXE

Tableau 1

Quelques unités du Système international (SI)

Grandeur	Unité — Nom	Unité — Symbole
Unités principales		
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Intensité de courant électrique	ampère	A
Température	kelvin	K
Quantité de matière	mole	mol
Unités dérivées		
Volume	mètre cube	m^3
Masse volumique	kilogramme par mètre cube	kg/m^3
Force, poids	newton	N
Pression	pascal	Pa
Energie, travail, quantité de chaleur	joule	J
Puissance	watt	W
Quantité d'électricité	coulomb	C
Tension électrique, potentiel électrique, force électromotrice	volt	V

Tableau 2

Relations entre quelques unités hors système et les unités SI

Grandeur	Unité	Equivalent SI
Longueur	micron ou micromètre (μm)	$1 \cdot 10^{-6}$ m
	angstrœm (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ m
Pression	atmosphère normale (atm)	$1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa
	millimètre de mercure (mm Hg)	133,322 Pa
Energie, travail, quantité de chaleur	électron-volt (eV)	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ J
	calorie (cal)	4,1868 J
	kilocalorie (kcal)	4186,8 J
Moment dipolaire	debye (D)	$3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C·m

Tableau 3

Valeurs de quelques constantes physiques fondamentales

Constante	Symbole	Valeur numérique
Vitesse de la lumière dans le vide	c	$2{,}9979246 \cdot 10^{8}$ m/s
Constante de Planck	h	$6{,}62618 \cdot 10^{-34}$ J·s
Charge électrique élémentaire	e	$1{,}602189 \cdot 10^{-19}$ C
Nombre d'Avogadro	N	$6{,}022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Nombre de Faraday	F	$9{,}64846 \cdot 10^{4}$ C/mol
Constante universelle des gaz	R	8,3144 J/(mol·K)

Tableau 4

Noms des principaux acides et de leurs sels

Acide	Nom	
	de l'acide	du sel
$HAlO_2$	métaaluminique	métaaluminate
$HAsO_3$	métaarsénique	métaarséniate
H_3AsO_4	orthoarsénique	orthoarséniate
$HAsO_2$	métaarsénieux	métaarsénite
H_3AsO_3	orthoarsénieux	orthoarsénite
HBO_2	métaborique	métaborate
H_3BO_3	orthoborique	orthoborate
$H_2B_4O_7$	tétraborique	tétraborate
HBr	bromhydrique	bromure
HOBr	hypobromeux	hypobromite
$HBrO_3$	bromique	bromate
HCOOH	formique	formiate

Tableau 4 (suite)

Acide	Nom de l'acide	Nom du sel
CH_3COOH	acétique	acétate
HCN	cyanhydrique	cyanure
H_2CO_3	carbonique	carbonate
$H_2C_2O_4$	oxalique	oxalate
HCl	chlorhydrique	chlorure
$HOCl$	hypochloreux	hypochlorite
$HClO_2$	chloreux	chlorite
$HClO_3$	chlorique	chlorate
$HClO_4$	perchlorique	perchlorate
$HCrO_2$	métachromeux	métachromite
H_2CrO_4	chromique	chromate
$H_2Cr_2O_7$	dichromique	dichromate
HI	iodhydrique	iodure
HOI	hypoiodeux	hypoiodite
HIO_3	iodique	iodate
HIO_4	periodique	periodate
$HMnO_4$	permanganique	permanganate
H_2MnO_4	manganique	manganate
H_2MoO_4	molybdique	molybdate
HN_3	azothydrique	azoture
HNO_2	nitreux (azoteux)	nitrite (azotite)
HNO_3	nitrique (azotique)	nitrate (azotate)
HPO_3	métaphosphorique	métaphosphate
H_3PO_4	orthophosphorique	orthophosphate
$H_4P_2O_7$	diphosphorique (pyrophosphorique)	diphosphate (pyrophosphate)
H_3PO_3	phosphoreux	phosphite
H_3PO_2	hypophosphoreux	hypophosphite
H_2S	sulfhydrique	sulfure
$HSCN$	rhodanique	rhodanate (rhodanure)
H_2SO_3	sulfureux	sulfite
H_2SO_4	sulfurique	sulfate
$H_2S_2O_3$	thiosulfurique (hyposulfureux)	thiosulfate (hyposulfite)
$H_2S_2O_7$	disulfurique (pyrosulfurique)	disulfate (pyrosulfate)
$H_2S_2O_8$	peroxodisulfurique (persulfurique)	peroxodisulfate (persulfate)
H_2Se	sélénhydrique	séléniure
H_2SeO_3	sélénieux	sélénite
H_2SeO_4	sélénique	séléniate
H_2SiO_3	silicique	silicate
HVO_3	vanadique	vanadate
H_2WO_4	tungstique	tungstate

Tableau 5

Enthalpies standards de formation ΔH°_{298}, entropies S°_{298} et énergies de Gibbs de formation ΔG°_{298} de quelques corps à 298 K (25 °C)

Corps	ΔH°_{298}, kJ/mol	S°_{298}, J/(mol·K)	ΔG°_{298}, kJ/mol
Al_2O_3 (c)	—1676,0	50,9	—1582,0
C (graphite)	0	5,7	0
CCl_4 (l)	—135,4	214,4	—64,6
CH_4 (g)	—74,9	186,2	—50,8
C_2H_2 (g)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (g)	52,3	219,4	68,1
C_2H_6 (g)	—89,7	229,5	—32,9
C_6H_6 (l)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (l)	—277,6	160,7	—174,8
$C_6H_{12}O_6$ (glucose)	—1273,0	—	—919,5
CO (g)	—110,5	197,5	—137,1
CO_2 (g)	—393,5	213,7	—394,4
$CaCO_3$ (c)	—1207,0	88,7	—1127,7
CaF_2 (c)	—1214,6	68,9	—1161,9
Ca_3N_2 (c)	—431,8	105	—368,6
CaO (c)	—635,5	39,7	—604,2
$Ca(OH)_2$ (c)	—986,6	76,1	—896,8
Cl_2 (g)	0	222,9	0
Cl_2O (g)	76,0	266,2	94,2
ClO_2 (g)	105,0	257,0	122,3
Cl_2O_7 (l)	251,0	—	—
Cr_2O_3 (c)	—1440,6	81,2	—1050,0
CuO (c)	—162,0	42,6	—129,9
FeO (c)	—264,8	60,8	—244,3
Fe_2O_3 (c)	—822,2	87,4	—740,3
Fe_3O_4 (c)	—1117,1	146,2	—1014,2
H_2 (g)	0	130,5	0
HBr (g)	—36,3	198,6	—53,3
HCN (g)	135,0	113,1	125,5
HCl (g)	—92,3	186,8	—95,2
HF (g)	—270,7	178,7	—272,8
HI (g)	26,6	206,5	1,8
HN_3 (l)	294,0	328,0	238,8
H_2O (g)	—241,8	188,7	—228,6
H_2O (l)	—285,8	70,1	—237,3
H_2S (g)	—21,0	205,7	—33,8
KCl (c)	—435,9	82,6	—408,0
$KClO_3$ (c)	—391,2	143,0	—289,9
$MgCl_2$ (c)	—641,1	89,9	—591,6
Mg_3N_2 (c)	—461,1	87,9	—400,9
MgO (c)	—601,8	26,9	—569,6
N_2 (g)	0	191,5	0
NH_3 (g)	—46,2	192,6	—16,7
NH_4NO_2 (c)	—256	—	—
NH_4NO_3 (c)	—365,4	151	—183,8
N_2O (g)	82,0	219,9	104,1
NO (g)	90,3	210,6	86,6

Tableau 5 (suite)

Corps	ΔH°_{298}, kJ/mol	S°_{298}, J/(mol·K)	ΔG°_{298}, kJ/mol
N_2O_3 (g)	83,3	307,0	140,5
NO_2 (g)	33,5	240,2	51,5
N_2O_4 (g)	9,6	303,8	98,4
N_2O_5 (c)	—42,7	178	114,1
NiO (c)	—239,7	38,0	—211,6
O_2 (g)	0	205,0	0
OF_2 (g)	25,1	247,0	42,5
P_2O_3 (c)	—820	173,5	—
P_2O_5 (c)	—1492	114,5	—1348,8
PbO (c)	—219,3	66,1	—189,1
PbO_2 (c)	—276,6	74,9	—218,3
SO_2 (g)	—296,9	248,1	—300,2
SO_3 (g)	—395,8	256,7	—371,2
$SiCl_4$ (l)	—687,8	239,7	—
SiH_4 (g)	34,7	204,6	57,2
SiO_2 (quartz)	—910,9	41,8	—856,7
SnO (c)	—286,0	56,5	—256,7
SnO_2 (c)	—580,8	52,3	—519,3
Ti (c)	0	30,6	0
$TiCl_4$ (l)	—804,2	252,4	—737,4
TiO_2 (c)	—943,9	50,3	—888,6
WO_3 (c)	—842,7	75,9	—763,9
ZnO (c)	—350,6	43,6	—320,7

Tableau 6

Constantes de dissociation de quelques électrolytes faibles en solution dans l'eau à 25 °C

Electrolyte		K	$pK = -\log K$
Acide acétique CH_3COOH		$1,8\cdot10^{-5}$	4,75
Acide azothydrique NH_3		$2,6\cdot10^{-5}$	4,59
Acide carbonique H_2CO_3	K_1	$4,5\cdot10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,7\cdot10^{-11}$	10,33
Acide chloracétique $CH_2ClCOOH$		$1,4\cdot10^{-3}$	2,85
Acide formique HCOOH		$1,8\cdot10^{-4}$	3,74
Acide hypobromeux HOBr		$2,1\cdot10^{-9}$	8,68
Acide hypochloreux HOCl		$5,0\cdot10^{-8}$	7,30
Acide nitreux HNO_2		$4\cdot10^{-4}$	3,40
Acide orthoborique H_3BO_3	K_1	$5,8\cdot10^{-10}$	9,24
Acide orthophosphorique H_3PO_4	K_1	$7,5\cdot10^{-3}$	2,12
	K_2	$6,3\cdot10^{-8}$	7,20
	K_3	$1,3\cdot10^{-12}$	11,89
Acide oxalique $H_2C_2O_4$	K_1	$5,4\cdot10^{-2}$	1,27
	K_2	$5,4\cdot10^{-5}$	4,27

Tableau 6 (suite)

Electrolyte		K	pK = −log K
Acide sélénieux H_2SeO_3	K_1	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,46
	K_2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
Acide silicique H_2SiO_3	K_1	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	K_2	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Acide sulfureux H_2SO_3	K_1	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	K_2	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acide sulfurique H_2SO_4	K_2	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Acide tellureux H_2TeO_3	K_1	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
	K_2	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
Cyanure d'hydrogène HCN		$7{,}9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Fluorure d'hydrogène HF		$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Hydroxyde d'ammonium NH_4OH		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	K_1	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Séléniure d'hydrogène H_2Se	K_1	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,77
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Sulfure d'hydrogène H_2S	K_1	$6 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Tellurure d'hydrogène H_2Te	K_1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0

Tableau 7

Coefficients d'activité *f* des ions en fonction de la force ionique de la solution

Force ionique de la solution *I*	Charge de l'ion *z*			Force ionique de la solution *I*	Charge de l'ion *z*		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,66	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,66	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

Tableau 8

Produits de solubilité de quelques électrolytes peu solubles à 25 °C

Electrolyte	PS	Electrolyte	PS
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	AgI	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S	$6 \cdot 10^{-50}$
Ag_2CrO_4	$4 \cdot 10^{-12}$	Ag_2SO_4	$2 \cdot 10^{-5}$

Tableau 8 (suite)

Electrolyte	PS	Electrolyte	PS
$BaCO_3$	$5\cdot10^{-9}$	$Fe(OH)_3$	$3,8\cdot10^{-38}$
$BaCrO_4$	$1,6\cdot10^{-10}$	FeS	$5\cdot10^{-18}$
$BaSO_4$	$1,1\cdot10^{-10}$	HgS	$1,6\cdot10^{-52}$
$CaCO_3$	$5\cdot10^{-9}$	MnS	$2,5\cdot10^{-10}$
CaC_2O_4	$2\cdot10^{-9}$	$PbBr_2$	$9,1\cdot10^{-6}$
CaF_2	$4\cdot10^{-11}$	$PbCl_2$	$2\cdot10^{-5}$
$CaSO_4$	$1,3\cdot10^{-4}$	$PbCrO_4$	$1,8\cdot10^{-14}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1\cdot10^{-29}$	PbI_2	$8,0\cdot10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$2\cdot10^{-14}$	PbS	$1\cdot10^{-27}$
CdS	$7,9\cdot10^{-27}$	$PbSO_4$	$1,6\cdot10^{-8}$
$Cu(OH)_2$	$2,2\cdot10^{-20}$	$SrSO_4$	$3,2\cdot10^{-7}$
CuS	$6\cdot10^{-36}$	$Zn(OH)_2$	$1\cdot10^{-17}$
$Fe(OH)_2$	$1\cdot10^{-15}$	ZnS	$1,6\cdot10^{-24}$

Tableau 9

Potentiels normaux (standards) d'électrode φ^0 en solution aqueuse à 25 °C

Elément	Processus d'électrode	φ^0, V
Ag	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN^-$	—0,29
	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	—2,35
	$Al + 3e^- = Al$	—1,66
Au	$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	—0,61
	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50
	$Au^+ + e^- = Au$	1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	—2,90
Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,21
Br	$Br_2\,(l) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
	$HOBr + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,34
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	—2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	—0,40
Cl	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
	$HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,49
Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	—0,28
	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,81
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	—0,74
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	—0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$[Cu(CN)_2]^- + e^- = Cu + 2CN^-$	—0,43
	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
F	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	—0,44

Tableau 9 (suite)

Elément	Processus d'électrode	φ^0, V
	$Fe^{3+}+3e^-=Fe$	—0,04
	$[Fe(CN)_6]^{3-}+e^-=[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
	$Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$	0,77
H	$H_2+2e^-=2H^-$	—2,25
	$2H^++2e^-=H_2$	0,000
Hg	$Hg_2^{2+}+2e^-=2Hg$	0,79
	$Hg^{2+}+2e^-=Hg$	0,85
	$2Hg^{2+}+2e^-=Hg_2^{2+}$	0,92
I	I_2 (c) $+2e^-=2I^-$	0,54
	$2IO_3^-+12H^++10e^-=I_2$ (c) $+6H_2O$	1,19
	$2HOI+2H^++2e^-=I_2$ (c) $+2H_2O$	1,45
K	$K^++e^-=K$	—2,92
Li	$Li^++e^-=Li$	—3,04
Mg	$Mg^{2+}+2e^-=Mg$	—2,36
Mn	$MnO_4^-+e^-=MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^-+2H_2O+3e^-=MnO_2+4OH^-$	0,60
	$MnO_2+4H^++2e^-=Mn^{2+}+2H_2O$	1,23
	$MnO_4^-+8H^++5e^-=Mn^{2+}+4H_2O$	1,51
Na	$Na^++e^-=Na$	—2,71
Ni	$Ni^{2+}+2e^-=Ni$	—0,25
O	$O_2+2H_2O+4e^-=4OH^-$	0,40
	$O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$	0,68
	$O_2+4H^++4e^-=2H_2O$	1,23
	$H_2O_2+2H^++2e^-=2H_2O$	1,78
P	$H_3PO_4+2H^++2e^-=H_3PO_3+H_2O$	—0,28
Pb	$Pb^{2+}+2e^-=Pb$	—0,13
	$Pb^{4+}+2e^-=Pb^{2+}$	1,69
Pt	$Pt^{2+}+2e^-=Pt$	1,19
S	$S+2H^++2e^-=H_2S$	0,17
	$S_2O_8^{2-}+2e^-=2SO_4^{2-}$	2,01
Se	$Se+2H^++2e^-=H_2Se$	—0,40
Sn	$Sn^{2+}+2e^-=Sn$	—0,14
	$Sn^{4+}+2e^-=Sn^{2+}$	0,15
Te	$Te+2H^++2e^-=H_2Te$	—0,72
Zn	$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e^-=Zn+4OH^-$	—1,22
	$Zn^{2+}+2e^-=Zn$	—0,76

Tableau 10

Constantes d'instabilité de quelques ions complexes en solution aqueuse à 25 °C

Schéma de la dissociation de l'ion complexe	Constante d'instbailité
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^++2NH_3$	$9,3\cdot10^{-8}$
$[Ag(NO_2)_2]^- \rightleftarrows Ag^++2NO_2^-$	$1,8\cdot10^{-3}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows Ag^++2S_2O_3^{2-}$	$1,1\cdot10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^++2CN^-$	$1,1\cdot10^{-21}$

Tableau 10 (suite)

Schéma de la dissociation de l'ion complexe	Constante d'instabilité
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Cl^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[HgBr_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Br^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[HgI_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[Cd(CN_3)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[Cu(NH)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftarrows Cu^+ + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$.

Réponses aux problèmes

Chapitre I

1. 9,01 g/mol
2. 127 g/mol
3. 10 l
4. 108 g/mol et 16,0 g/mol
5. 137,4; Ba
6. 15,0 g/mol; 24,9 g/mol
7. 79,9 g/mol; 9,0 g/mol
9. 56,0 g/mol; 3,36 l
10. 24,2 g/mol; 16,2 g/mol
11. 1,74 g
12. 32,6 g/mol
13. 1 : 2
16. 49,0 g/mol
17. 79,0 g/mol; 58,4 g/mol
18. 11,2 l/mol
19. a
20. b
21. a
22. c
23. c
24. a
25. c
26. a
27. b
28. 746 ml
29. 303,9 kPa
30. De 273 °C
31. 4,8 l
32. 82,3 kPa
33. 839 ml
34. 106,3 kPa
35. 1,8 m^3
36. 114 °C
37. 444 ml
38. 39,4 g/mol
39. a; b
40. b; c
41. 100,8 kPa
42. $p_{H_2} = 26,7$ kPa; $p_{CH_4} = 80,0$ kPa
43. NO 34,0 %, CO 66,0 %
44. 100 kPa; CO_2 17,2 %, O_2 47,3 %, CH_4 35,5 %
45. $p_{CH_4} = 36$ kPa
    $p_{H_2} = 42$ kPa
    $p_{CO} = 13,6$ kPa
46. 6,8 l
47. 20,0 g/mol
48. 215 ml, 0,019 g
49. 24,3
50. b
51. b
52. b
54. $1,06 \cdot 10^{-22}$ g
56. $2,69 \cdot 10^{19}$
57. 1 l
59. 1 : 16 : 2
61. $8 \cdot 10^{18}$
62. 0,168 g; 1,23 kg; 1,456 kg
63. 43 l
64. 33,6 l
65. 44,6 mol
66. 54,8 kPa (411 mm Hg)
68. 8 l
69. La pression ne changera pas
70. O_2 44 %, H_2 56 %
71. SO_3 58 %, O_2 35,5 %, SO_2 6,5 %

72. La pression n'a pas changé; Cl_2 60 %, HCl 30 %, H_2 10 %
74. 0,54 m^3
75. N_2O
76. a
77. a
78. b
79. b
80. 26,0 g/mol
81. 64,0 g/mol
82. 28 g/mol; $4{,}65 \cdot 10^{-23}$ g
83. 47 g/mol; 1,62
84. 28,0
85. 34,0
86. D'un atome
87. De 8 atomes
88. 58 g/mol
89. 58,0
90. 820 l
91. 9,94 g
92. 125 kPa
93. 1 kg
94. c
95. a
96. b
97. b
98. b
99. Na_2CO_3
100. COH_4N_2
101. V_2O_5
102. $K_2Cr_2O_7$
103. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
104. $C_4H_8O_2$
105. $C_{10}H_8$
106. C_6H_{14}
107. $C_2H_4Br_2$
108. C_2N_2
109. B_2H_6
110. a) 138,5 g; b) 350 g; c) 212 g
112. 1315 kg
113. Alcaline
114. 28,7 g de AgCl
115. 94,6 %
116. 0,08 mole de $Fe(OH)_3$; il reste 0,12 mole de $FeCl_3$
117. 33,6 l
118. 0,28 m^3
119. 292,5 g
120. 2 moles de SO_2 et 11 moles de O_2
121. 10,7 g de NH_4Cl et 0,6 g de NH_3
122. 5,0 m^3
123. 11,2 m^3
124. 13,9 t
125. 2,3 g
126. 13,1 g
127. 38 g
128. 17,3 % de Al
129. 79,6 %
130. 1,36 %
131. 58,3 l
132. 49,2 % de Mg, 50,8 % de Al
133. 0,117 g
134. b
135. b
136. a
137. b
138. a
139. c

Chapitre II

165. a; b; d
166. b; c
167. a
168. b; c
169. c
170. c
171. c
172. b
173. b
174. c; d

Chapitre III

175. 5 ; 7

176. 32

177. a) $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$;
b) $4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s$;
c) $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$

178. a) Ag ; b) Ga

179. $4d$

180. Ce ; Yb

181. $6s$; $6p$

182. a) 5 ; b) 2 ; c) 0

185. a) 1 ; b) 2 ; c) 3 ;
d) 6 ; e) 0 ; f) 7

188. a) 52 ; b) 24

189. Fe

191. IV et V

201. d

202. a2

203. c

204. a2

205. b, parce que a1, a3, c3, d2

206. Cr

207. $^{31}_{15}P$

208. Ta

209. 35,49

210. 24,32

211. 1 : 1,78

212. 25 mg

213. 1,56 %

214. 18 g

220. $^{206}_{82}Pb$

222. b

223. b ;

224. c

225. c

226. c

227. a2

Chapitre IV

248. b2

249. a3, 5

250. b2

251. b2

252. b ; c ; e

253. d

254. $6,03 \cdot 10^{-11}$ m

255. $6,41 \cdot 10^{-30}$ C·m = 1,92 D

256. 0,038 et 0,020 nm

265. b2

266. b2

267. a3

275. d

276. a2

277. a2

278. b3

Chapitre V

283. $\Delta H° = -100,3$ kJ/mol

284. 60,5 kJ

285. 5,3 kJ/mol

286. —4137,5 kJ/mol

287. —238,6 kJ/mol

288. —162,1 kJ/mol

289. 296,5 l

290. 1312 kJ

291. 5,2 fois plus de chaleur quand on brûle C_2H_2

292. —598,7 kJ

293. 52,4 kJ/mol

294. a) 96,8 kJ ; b) 490,7 kJ ;
c) —26,8 kJ

295. 0,086 g

296. —1113 kJ/mol

297. 23,0 kJ

298. a) —1423 kJ ; b) —3301 kJ

299. a) —443,2 kJ ; b) —365,6 kJ

300. a) —69,2 kJ ;
b) —2803 kJ

306. $\Delta H° < 0$, $\Delta S° < 0$, $\Delta G° < 0$; $\Delta G°$ croît quand la température monte

308. a) 22,5 kJ ; b) —59,2 kJ ; c) —3285 kJ
310. (b) et (c)
311. 129,1 kJ ; 50,7 kJ ; —114,0 kJ ; près de 1080 K
312. a) 47,1 kJ ; b) 107,2 kJ ; c) —13,0 kJ
313. Tous les oxydes, à l'exception de CaO
314. NiO et SnO_2
315. b
316. c
318. b ; c ; e
319. a
320. b
321. a
322. b
323. a
324. a
325. 0,1 l/(mol·mn)
326. La vitesse doublera
327. De 16 fois
328. a) Non ; b) oui
329. $[A]_0 = 0,042$ mol/l ; $[B]_0 = 0,014$ mol/l
330. De 12 fois
331. $v_1 = 3 \cdot 10^{-5}$; $v_2 = 7,2 \cdot 10^{-6}$
332. a) La vitesse augmentera de 27 fois ; b) elle augmentera de 27 fois ; c) elle augmentera de 9 fois
333. $v_2/v_1 = 4,77$
334. 2,5
335. Par 8
336. a) 9,8 s ; b) 162 h 46 mn
340. De 5 fois
341. 49,9 kJ/mol
342. 80,3 kJ/mol
343. De 1,14 fois
350. 75 kPa
351. a) 83,3 % ; b) 9 : 1
352. a) $[N_2]_0 = 5$ mol/l ; $[H_2]_0 = 15$ mol/l ; b) vers la gauche ; c) vers la droite
353. $[CO] = 0,04$ mol/l ; $[CO_2] = 0,02$ mol/l
354. $[H_2]_0 = 0,07$ mol/l ; $[I_2]_0 = 0,05$ mol/l
355. 0,192 ; $[NO_2]_0 = 0,03$ mol/l
356. H_2 49,6 %, Br_2 29,6 %, HBr 20,8 %
357. 62,5 %
358. $[A]_0 = 0,22$ mol/l ; $[B]_0 = 0,07$ mol/l
359. 0,16
360. $[AB]_0 = 0,03$ mol/l ; 66,7 %
361. 50 %, 83,3 %, 90,9 %
366. Vers la gauche ; $\Delta H^\circ < 0$
367. a) $1,1 \cdot 10^5$; 0,91 ; b) $7,5 \cdot 10^{-22}$; 1,4 ; c) $7,4 \cdot 10^5$; $3,0 \cdot 10^{-6}$
368. 319 K
369. 885 K
370. K = 25,4 ; [A] = [B] = = 0,22 mol/l ; [AB] = = 0,78 mol/l
373. b
374. a ; d
375. b ; d
376. b
377. b
378. a
379. a
380. b
381. b
382. b ; d
383. b ; d
384. a
385. b ; d
386. a ; d
387. b
388. a
389. b ; d
390. b

Chapitre VI

391. 12,5 %
392. 430 g
393. 1,83 g/ml
394. 66,7 %
395. 26,5 %
396. 150 g
397. 1107 g
398. 5 kg
399. 33,6 %
400. 8,6 %
401. 342 ml
402. 12 %
403. 2,49 l
404. 20 %
405. 28,7 moles
406. 3,90 kg
407. 1,88 moles
408. 6,4 %
409. 175 g
410. 234,6 g
411. 850 g
412. 6,9 l
413. 57,1 g
414. 5,1 g
415. 6,63 g
416. 1 l
417. 0,25 *N*
418. 11,7 mol/l
419. 0,333 l; 2 l
420. 53,3 % ; 6,22 mol/kg
421. 6,9 ml
422. 75 ml
423. 187,5 ml
424. 10,4 ml
425. 7,94 mol/l; 10,6 mol/kg
426. 28,3 %
427. 0,905; 0,095
428. a) 40,0 % ; b) 9,95 mol/l; c) 11,9 mol/kg; d) 0,176; 0,824
429. a) 3,38 *N*; b) 1,69 mol/l; c) 1,80 mol/kg
430. a) 93,2 g/l; b) 0,27 mol/l; c) 0,29 mol/kg
431. 114 g
432. 125 ml
433. 1,90 l
434. 62,5 ml
435. 163,5 ml
436. 7,52 *N*; 30,2 %
437. 11,8 *N*
438. 183 ml
439. 1 : 3,75
440. 0,25 l
441. 10 g
442. 10 g
443. 0,3 *N*; 24 ml
444. 45 g/mol
445. 40 g/mol
446. 594 ml; 891 ml
447. 10 *N*
448. 50 g
449. 10,8 g
450. Non
451. 48,5 g
452. 8,55 l
453. 33,2 %
454. 760 kPa
455. 35 % de O_2
456. N_2O 90 % (en volume), NO 10 % (en volume)
457. 483 kPa
458. —42,2 kJ/mol
459. —75,6 kJ/mol
460. De 8,9 K
461. —77,7 kJ/mol
462. De 8,1 K
463. 1,24 MPa
464. 311 kPa
465. 9,0 g
466. 309,6 kPa
467. 1,14 MPa
468. $4,95 \cdot 10^4$
469. 426 kPa
470. 92
471. 0,001 mole
472. 4,1 kPa
473. 24,8 kPa
474. 98 kPa

475. De 54 Pa
476. 55,7 g
477. De 0,26 degré
478. 101 °C
479. —27 °C
480. a) 18,4 g; b) 65,8 g
481. 2 : 1
482. Près de —8 °C
483. 32
484. 145
485. De 8 atomes
486. $C_6H_6O_4$
487. 32; 13,4 MPa
488. a) 311,7 kPa; b) —0,25 °C; c) 100,7 °C; d) 2,33 kPa
489. 2 mol/kg; 40,6 %; —3,72 °C
490. a; c
491. c
492. b
493. b
494. a
495. c
496. b
497. c
498. a
499. a
500. b
501. a

Chapitre VII

502. On prendra 0,24 mole de Na_2SO_4, 0,02 mole de NaCl, 0,64 mole de KCl
503. 0,055
504. $5 \cdot 10^{-4}$
505. $K = 1,8 \cdot 10^{-}$; pK = 3,75
506. $4,5 \cdot 10^{-7}$
507. 0,01 mol/l
508. 2,3 mol/l
509. 900 ml
510. $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l
511. 0,014 mol/l
512. $[H^+] = [HSe^-] =$
$= 2,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
$[Se^{2-}] = 10^{-11}$ mol/l
513. De 167 fois
514. $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l
515. Pour le troisième stade
516. 1,86
517. 0,7
518. 0,9
519. 0,75
520. 0,75
521. 0,04
522. 434 kPa
523. a
524. b
525. c
526. c
527. c
528. a
529. $a_{K^+} = 0,0164$ mol/l;
$a_{SO_4^{2-}} = 0,0045$ mol/l
530. $a_{Ba^{2+}} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
$a_{Cl^-} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l
531. 0,95
532. $I = 0,06$;
$a_{Ca^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
$a_{Cl^-} = a_{NO_3^-} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l;
533. $I = 0,0144$;
$a_{Ba^{2+}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
$a_{Cl^-} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l
534. $a_{H^+} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l
535. $f_{Cl^-} = 0,99$;
$f_{SO_4^{2-}} = 0,95$;
$f_{PO_4^{3-}} = 0,90$;
$f_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,83$
536. a) 10^{-10} mol/l;
b) $3,12 \cdot 10^{-9}$ mol/l;
c) $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
537. a) 10^{-11} mol/l;
b) $1,54 \cdot 10^{-7}$ mol/l;
c) $7,14 \cdot 10^{-3}$ mol/l
538. a) 6,70; b) 2,09;
c) 9,57

539. a) 10,66; b) 8,70; c) 5,97
540. 3,38
541. 11,40
542. De 1,5 fois
543. $[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $[OH^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ mol/l
544. a) 10,78; b) 5,05; c) 2,52; d) 3,38
545. $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/l
546. $a_{OH^-} = 0{,}16$ mol/l; $pa_{OH^-} = 0{,}80$
547. 2,35
548. $[H^+] = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[OH^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$ mol/l; pOH = 11,78
549. 0,82
550. 4,75
551. a) il augmentera de 0,3; b) il augmentera de 0,15; c) le pH ne changera pas
552. b; c
553. a
554. b
555. c
556. c
557. c
558. b
561. a, d vers la droite; b, c vers la gauche
563. $4{,}8 \cdot 10^{-9}$
564. $9{,}2 \cdot 10^{-6}$
565. $4 \cdot 10^{-12}$
566. $8 \cdot 10^{-9}$
567. $7{,}1 \cdot 10^{-4}$ g
568. $8{,}36 \cdot 10^{-5}$ g
569. 408 l
570. $1{,}6 \cdot 10^{11}$ l
571. De 32 500 fois
572. Oui
573. Oui
574. Oui
575. De 2230 fois
576. a) $2{,}15 \cdot 10^{-4}$ mol/l; b) $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; de 15,4 fois
577. Par 72
578. a
579. b
580. a
581. c
582. a
583. a
592. $K_h = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$; $h = 3{,}9 \cdot 10^{-5}$; pH = 7,59
593. $K_h = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$; $h = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$; pH = 5,63
594. 11,66
595. Dans la solution 0,1 *M*, $h = 1{,}12 \cdot 10^{-2}$, pH = 11,05; dans la solution 0,001 *M*, $h = 0{,}107$, pH = 10,03
596. 9,15 (25 °C); 9,65 (60 °C)
597. 10^{-7}
599. Orangée
603. b
604. a
605. a
606. b; c
607. a; d
608. c
609. c
610. a2
611. b; d; f; g

Chapitre VIII

619. b; c; e
620. a; d; e
621. a
622. a; b; d
645. a) 49,03 g/mol; b) 49,03 g/mol; c) 12,26 g/mol
646. 94,8 g/mol; 6,2 g/mol; 17,0 g/mol
647. a) $^1/_3$ de mole; 46,2 g/mol; b) 1,7 mole; 19,8 g/mol; c) $^1/_8$ de mole; 17,3 g/mol
648. a) 6; b) 5
649. 0,134 g

650. 0,304 g
651. 0,76 g de I_2; 0,134 l de NO
652. 2,46 *N*
653. 16,3 g
655. a) De Mg vers Pb; b) de Pb vers Cu; c) de Cu vers Ag
656. 0,80 V
657. —0,126 V
658. —2,39 V; —2,42 V; —2,45 V
659. —0,41 V; —0,21 V; —0,63 V
660. 0,01 mol/l
661. —0,28 V
663. C'est possible
664. 0,1 mol/l
666. 0,71 V
667. 7,6
668. 0,044
670. a
671. d
672. c
673. a
674. b; c
675. b
676. a, b, c dans le sens direct
677. b; c; d
678. a) C'est impossible; b) c'est possible
679. a) $2\cdot10^{37}$; b) 2,2
680. a) $K \approx 1,6\cdot10^{12}$; b) $K \approx 8,6\cdot10^{15}$
681. a) C'est impossible, $K = 6,0\cdot10^{-14}$; b) c'est possible, $K = 2,2$
682. c; d; f
683. a; e
684. a
685. a; b; d
686. c
687. c
688. c
689. a
696. Ag, Cu, Ni
697. Ag, Bi, Pb, Fe
702. 1,60 g
703. 12 g
704. 53,6 h
705. $4\cdot10^9$ C
706. 627 ml
707. 1,25 l
708. a) $1,93\cdot10^5$ C; b) $2,41\cdot10^4$ C
709. 6,19 h
710. 23,7 g
711. 48,8 g/mol
712. 56,2 g/mol
713. 114,8
714. a
715. c
716. b
717. a
718. b
719. d

Chapitre IX

723. 40 ml
734. $9,3\cdot10^{-9}$ mol/l
735. $7,8\cdot10^{-15}$ mol/l
736. $5,9\cdot10^{-11}$ g
737. a) Non; b) oui
738. Plus de 1,0 mole
739. $[Ag^+] = 7,4\cdot10^{-9}$ mol/l; 1,4 g de NaCl au plus
740. a
741. a
742. c
744. a) Paramagnétique; b) diamagnétique
746. 349 $kJ\cdot mol^{-1}$; 326 $kJ\cdot mol^{-1}$
747. Orangée; 472 nm
748. Incolore; 376 nm
750. d^2sp^3
751. sp^3
752. d^2sp^3
753. Tétraédrique; paramagnétique
754. Tétraédrique

755. Carré plan
756. d^2sp^3
757. a
758. a3 ; c3 ; e3 ; f3
759. a3 ; c3 ; d2 ; e2
760. b2

Chapitre X

767. 46,2 g
768. 750 g
769. 61,1 g
770. Mg_3Sb_2
771. $MgCu_2$ et MgCu
772. 617,3 g

Chapitre XI

799. 470 kg de CaH_2;
1460 kg de Zn et
2190 kg de H_2SO_4
805. 2,02 %
808. a1 ; e1
809. b3
810. b2
811. b
819. 0,12 mol/l
831. 61,2 g
836. d
837. a1 ; c4 ; e1,3 ; f4
843. 1000 ml de O_2; 6,44 kJ
862. 9,1
866. 13,44 l
868. 2,08 g de $NaHCO_3$
872. 48,92 g ; 24,46 g
873. 133,6 g et 66,86 g.
Dans les deux cas, l'oxydation consomme la même quantité d'acide
876. a ; c
877. c
878. c1 ; d3 ; e1 ; h2 ; i1
879. a2,3 ; d1 ; e1
880. c2,3
881. c2 ; d3 ; e1 ; f2 ; h2 ; i1
887. 197 g et 152 g
889. 7,2 t
891. 67,2 l
897. pH = 8,79 ; $h = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$
917. De 4 et de 2 atomes
918. $5{,}4 \cdot 10^5$ kJ
938. a ; b
939. c4
940. a3
941. b3 ; b4
942. a2
943. a3 ; b2 ; d2 ; e1 ; f2
944. a ; c
945. a
946. a2
952. 215 l
954. 11,16
958. a) 28 l ; b) 56 l
963. 5,6 t ; 2240 m^3
970. a2
971. b ; c
980. 5,75 %
981. 23,6 % de KCl ;
76,4 % de NaCl
983. 4,47 kJ
984. 375 ml
985. 27,8 kJ
999. 49,9 %
1000. Cu 28,77 %, Sn 3,98 %,
Zn 67,25 %
1001. a ; b
1002. c
1003. a1 ; b1 ; c2
1004. c
1005. b ; c
1006. b
1007. d

1017. —744,8 kJ
1019. 1164 kJ
1021. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
1022. 12,5 %
1927. 40,2 % de $ZnCO_3$; 59,8 % de ZnO
1028. 2950 kJ
1034. 106 g
1035. 5 mEq/l
1036. 2 mEq/l
1037. 144,7 mg
1038. 1,22 g
1039. 8,52 mEq/l
1040. 0,28 mEq/l
1042. a ; d ; f
1043. b ; c ; d
1044. b
1045. a
1046. a
1047. c
1055. 5,49 g
1058. 16,2 mg
1064. $6{,}26 \cdot 10^{-5}$ mol/l
1067. a2
1068. a ; c ; d
1069. c ; d
1070. a
1071. a ; c ; d
1093. 294,7 g
1097. 67,2 l
1100. 2,63 g ; 1,58 g
1108. c
1109. c
1110. b ; c
1111. c
1112. a
1115. 29,8 %
1122. $\Delta H^\circ = 39{,}7$ kJ
1131. 0,5173 mol/l
1137. c1
1139. c
1140. c ; d
1141. a2
1142. a
1143. b3

